

**Neue reaktive Gruppe 9-Metall-Alken-Komplexe und deren
Evaluierung in katalytischen [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Nico Weding,

geb. am 19.07.1980 in Ludwigslust

aus Rostock

Rostock, den 01.11.2011

urn:nbn:de:gbv:28-diss2012-0019-5

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2008 bis September 2011 unter der Anleitung von Herrn Dr. Marko Hapke, betreut von Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal, am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock angefertigt.

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel, Institut für Chemie, Universität Rostock

Tag der Verteidigung: 10.01.2012

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Marko Hapke für die Bereitstellung der interessanten Themenstellung und die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit bei deren Bearbeitung. Für die wissenschaftlichen Diskussionen, die hervorragende Betreuung und das in mich gesetzte Vertrauen bin ich ganz besonders dankbar.

Ferner möchte ich Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal für seine großartige Hilfsbereitschaft, seine vielfältigen Ideen sowie das große und stetige Interesse am Fortgang der vorliegenden Arbeit danken.

Des Weiteren danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Frau Dipl.-Chem. Karolin Kral, Frau M.Sc. Indre Thiel, Herrn Fabian Fischer und Frau Dipl.-Chem. Lina Fischer für die Diskussionsbereitschaft und das durchgängig gute Arbeitsklima.

Den Kolleginnen und Kollegen des Institutes, Herrn Dr. Bhaskar Reddy Aluri, Frau Dr. Perdita Arndt, Herrn Dr. Torsten Beweries, Frau Petra Bartels, Herrn Dr. Hans-Joachim Drexler, Herrn Marc Gongoll, Herrn Dipl.-Chem. Martin Haehnel, Herrn Dipl.-Chem. Sven Hansen, Herrn Dr. Ralf Jackstell, Frau Regina Jesse, Frau Dipl.-Chem. Katharina Kaleta, Herrn Dipl.-Chem. Monty Kessler, Herrn Dr. Markus Klahn, Herrn Dr. Bernd Müller, Herrn Dr. Normen Peulecke, Herrn Dr. Stephan Peitz, Herrn Dipl.-Chem. Johannes Thomas und Frau Ute von Zweydorff danke ich für die stetige Unterstützung und das hervorragende Arbeitsklima.

Bei der analytischen Abteilung des Instituts bedanke ich mich für die Durchführung der Routine-Untersuchungen. Insbesondere Herrn PD Dr. habil. Wolfgang Baumann und Herrn Dipl. Ing. Andreas Koch möchte ich für die zahlreichen Tieftemperaturmessungen danken. Frau Dr. Anke Spannenberg bin ich für das Anfertigen der zahlreichen Röntgenstrukturanalysen und ihre stete Diskussionsbereitschaft sehr verbunden.

Herrn PD Dr. habil. Haijun Jiao bin ich für die Unterstützung und Durchführung der theoretischen Untersuchungen außerordentlich dankbar.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Martina und Wolfgang Weding. Weiterhin danke ich meinem Bruder Andreas, seiner Frau Nicole Weding, meinen Großeltern Inge und Dr. Alfred Jueg sowie meinem Onkel Uwe Jueg und seiner Frau Monika, die mich während der ganzen Zeit vielfältig unterstützt haben.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

Zeitschriften:

Bis(dimethyl sulfoxide)hydridobis(triphenylphosphan)cobalt(I)

M. Hapke, N. Weding, A. Spannenberg, *Acta Crystallogr.* **2010**, E66(8), m1031.

Use of the Diels-Alder Cycloaddition of Tetracyclone and Internal Aryl Acetylenes for the Synthesis of Functionalized Atropisomeric Biaryls

M. Hapke, A. Gutnov, N. Weding, A. Spannenberg, C. Fischer, C. Benkhäuser-Schunk, B. Heller, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 509.

Highly Reactive Cyclopentadienylcobalt(I) Olefin Complexes

M. Hapke, N. Weding, A. Spannenberg, *Organometallics* **2010**, 29, 4298.

Preparation and synthetic applications of olefin complexes of group 9 transition metals in [2+2+2] cycloaddition reactions

N. Weding, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4525.

Synthesis of group 9 metal-olefin complexes with identical ligand frameworks and comparison of their catalytic activity in [2+2+2] cycloaddition and other addition reactions

N. Weding, R. Jackstell, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, angenommen.

Buchbeitrag:

Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. A Comprehensive Handbook in Three Volumes

M. Hapke, N. Weding und K. Kral, "Cyclotrimerization Reactions of Alkynes", eingereicht

Vorträge:

New and Highly Reactive Cobalt(I)-complexes and their Evaluation in the [2+2+2] Cycloaddition Reaction

12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, 08.-09.10.2009, Rastede (Oldenburg).

New and Highly Reactive Low-valent Group 9 Metal Complexes and their Evaluation in [2+2+2] Cycloaddition Reactions

13. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, 24.-25.09.2010, Greifswald.

Posterbeiträge:

New Approaches in the Transition Metal-Catalysed [2+2+2] Cycloaddition by the Development of New and Highly Reactive Catalyst Systems

15th IUPAC International Symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis (OMCOS 15), 26.-30.07.2009, Glasgow (Schottland).

New and Highly Reactive Low Valent Group 9 Metal Complexes and their Evaluation in [2+2+2] Cycloaddition Reactions

3rd EuCheMS Chemistry Congress, 29.08-02.09.2010, Nürnberg.

Applications of Asymmetric Cobalt-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition Reactions

16th IUPAC International Symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis (OMCOS 16), 24.-28.07.2011, Shanghai (China).

Applications of Cobalt-catalysed [2+2+2] Cycloaddition Reactions

GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011, 04.-07.09.2011, Bremen.

Neue Übergangsmetallkomplexe in der Katalyse von [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen

HTI (7. Tagung Hochschule trifft Industrie - Ein Dialog), 14.-16.09.2011, Schlangenbad.

„Habe den Mut, deine Fehler zuzugeben.“

Altes Klingonisches Sprichwort

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------------|---|----------|
| 1. | Verwendete Abkürzungen / Maßeinheiten | 2 |
| 2. | Einleitung | 2 |
| 3. | Aufgabenstellung | 2 |
| 4. | Ergebnisse und Diskussion | 2 |
| 4.1 | Untersuchungen und Reaktionen mit dem Tp-Steuerliganden | 2 |
| 4.1.1 | Vorbetrachtungen | 2 |
| 4.1.2 | Umsetzungen von Cobalt(II)-Salzen mit TpK | 2 |
| 4.1.3 | Synthese und Charakterisierung des Cobalthydrids [Co(PPh₃)₂(DMSO)₂H] (38) | 2 |
| 4.2 | Untersuchungen zum Einfluss der Neutralliganden auf die Stabilität und Reaktivität von Cobaltkomplexen | 2 |
| 4.2.1 | Vorbetrachtungen | 2 |
| 4.3 | Reduktionen | 2 |
| 4.3.1 | Synthese und Charakterisierung von [CpCo(H₂C=CHSiMe₃)₂] (47) | 2 |
| 4.3.2 | Synthese | 2 |
| 4.3.3 | Charakterisierung | 2 |
| 4.3.4 | Reaktivität in Lösungsmitteln | 2 |
| 4.4 | Substitutionsreaktionen | 2 |
| 4.4.1 | Synthese und Charakterisierung der Halbsandwich- Verbindungen [CpCo(Alken)₂] und [CpCo(Dien)] | 2 |
| 4.4.2 | Bestimmung der Stabilität der CpCo(I)-Komplexe 47 und 60-65 | 2 |
| 4.4.3 | Stöchiometrische Umsetzung von [CpCo(H₂C=CHSiMe₃)₂] (47) mit Alkinen | 2 |
| 4.5 | Reaktivitäten der Halbsandwich-Komplexe des Cobalts | 2 |
| 4.5.1 | Cycloadditionsreaktionen | 2 |
| 4.5.2 | Cyclotrimerisierungen mit Diinen | 2 |
| 4.5.3 | Reaktivitätsvergleich der Komplexe [CpCo(COD)] (14) und [CpCo(H₂C=CHSiMe₃)₂] (47) | 2 |
| 4. 6 | Metalleinfluss in CpM-Alken-Komplexen | 2 |
| 4.6.1 | Vorbetrachtungen | 2 |
| 4.6.2 | Synthese der Halbsandwich-Komplexe des Rhodiums und Iridiums | 2 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------------|---|------------|
| 4.7 | Bestimmung der relativen Stabilität der Halbsandwich-Komplexe | |
| | [CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] (47, 98 und 100) | 2 |
| 4.8 | Reaktivitäten der Halbsandwich-Komplexe | |
| | [CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] (47, 98 und 100) | 2 |
| 4.8.1 | Cyclotrimerisierungen von Diinen, Triinen und Cyanodiinen | 2 |
| 4.8.2 | Hydroformylierungen | 2 |
| 4.8.3 | Hydrierungen | 2 |
| 4.8.4 | Hydroborierungen | 2 |
| 5. | Zusammenfassung | 2 |
| 6. | Experimenteller Teil | 2 |
| 6.1 | Arbeitstechniken | 2 |
| 6.2 | Synthesen | 2 |
| 6.2.1 | Darstellung und Charakterisierung der TpCo-Verbindungen | 2 |
| 6.2.2 | Darstellung und Charakterisierung der Halbsandwichverbindungen des Cobalts | 2 |
| 6.2.3 | Darstellung und Charakterisierung der Rhodium-Verbindungen | 2 |
| 6.2.4 | Darstellung und Charakterisierung der Iridium-Verbindungen | 114 |
| 6.3. | Darstellung der Substrate 103, 104 und 107 | 2 |
| 6.4 | [2+2+2]-Cycloaddition von Diinen und Nitrilen mit den CpCo(I)-Alken-Komplexen 47 und 62 | 2 |
| 6.5 | [2+2+2]-Cycloaddition der Triine 103 und 104 mit CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂ (M = Co, Rh, Ir) | 2 |
| 6.6 | [2+2+2]-Cycloaddition des Cyanodiins 107 mit [CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] (M = Co, Rh, Ir) | 2 |
| 6.7 | Hydrierungen und Hydroformylierungen mit [CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] (M = Co, Rh, Ir) | 2 |
| 6.8 | Hydrierungen mit [CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] (M = Co, Rh, Ir) | 2 |
| 6.9 | Hydroborierungen mit [CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] (M = Co, Rh, Ir) | 2 |
| 7. | Anhang | 2 |
| 7.1 | Kristallstrukturdaten von 38 | 2 |
| 7.2 | Kristallstrukturdaten von 47 | 2 |
| 7.3 | Kristallstrukturdaten von 58 | 2 |
| 7.4 | Kristallstrukturdaten von 60 | 2 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|----------|
| 7.5 | Kristallstrukturdaten von 61 | 2 |
| 7.6 | Kristallstrukturdaten von 62 | 2 |
| 7.7 | Kristallstrukturdaten von 65 | 2 |
| 7.8 | Kristallstrukturdaten von 98 | 2 |
| 7.9 | Details zu den Quantenmechanischen Untersuchungen | 2 |
| 8. | Literaturverzeichnis | 2 |

1. Verwendete Abkürzungen / Maßeinheiten

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Maßeinheiten und Abkürzungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1. *Verwendete Einheiten.*

| Größe | Einheit | Bezeichnung | Umrechnung in SI | |
|-------------|------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------|
| Länge | Å | Ångström | 1 Å | = 10^{-10} m |
| Temperatur | °C | Grad Celsius | x °C | = (x + 273.15) K |
| Wellenzahl | cm ⁻¹ | reziproke Zentimeter | 1 cm ⁻¹ | = 100 m ⁻¹ |
| Druck | bar | Bar | 1 bar | = 100 kPa |
| Energie | eV | Elektronenvolt | 1 eV | = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ J |
| Frequenz | Hz | Hertz | 1 Hz | = 1 s ⁻¹ |
| Wellenlänge | nm | Nanometer | 1 nm | = 10^{-9} m |
| Volumen | mL | Milliliter | 1 mL | = 1 cm ³ |
| Stoffmenge | n | Mol | | - |
| Zeit | min, h, d | Minute, Stunde, Tage | | - |
| Masse | g | Gramm | 1 g | = 10^{-3} Kg |
| Winkel | ° | Grad | | - |
| Hartree | | Hartree | 1 Hartree | = 627.5095 kcal/mol |

Tabelle 2. verwendete Abkürzungen.

| | | | |
|------------------|--|------------------------------------|--|
| acac | Acetylacetonat | M | molar |
| AM | Alkalimetall | Me | Methyl- |
| Anal. | Analytik | MHz | Megahertz |
| Äq. | Äquivalent | min | Minute |
| ber. | berechnet | mL | Milliliter |
| HBcat | Catecholboran | mmol | Millimol |
| BINAP | (Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) | <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - | ortho-, meta-, para-, |
| bzw. | beziehungsweise | MS | Massenspektroskopie |
| ca. | circa | MW | Mikrowellenstrahlung |
| CHN | Elementaranalyse | m/z | Masse/Ladung |
| CI | chemische Ionisation | <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium |
| COD | 1,5-Cyclooctadien | NHC | N-Heterocyclisches Carben |
| COE | Cycloocten | NTs | Tosylamin |
| Cp | Cyclopentadienyl | NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| Cy | Cyclohexyl- | d | Dublett |
| δ | chemische Verschiebung | dd | Doppeltes Dublett |
| d_{kov} | Kovalenzradius | m | Multiplett |
| DCE | Dichlorethen | s | Singulett |
| DMF | Dimethylformamid | t | Triplett |
| DMSO | Dimethylsulfoxid | Ph | Phenyl- |
| dppe | Diphenylphosphinoethan | ppm | <i>parts per million</i> |
| <i>ee</i> | Enantiomerenüberschuss | R | Rest |
| EI | Elektronenstoss-Ionisation | Red | Reduktionsmittel |
| Et | Ethyl | RT | Raumtemperatur |
| ESI | Elektronenspray-Ionisation | s | Sekunde |
| <i>et al.</i> | <i>et altera</i> / und andere | sel | Selektivität |
| g | Gramm | SEGPPOS | Bis(diphenylphosphino)-4,4'-di-1,3-benzodioxol |
| h | Stunde | Smp. | Schmelzpunkt |
| HV | Hochvakuum | <i>t</i> -Bu | <i>tert</i> -Butyl- |
| Hz | Hertz | THF | Tetrahydrofuran |
| IPr | 1,3(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolylden | TMS | Trimethylsilyl |
| <i>i</i> -Pr | iso-Propyl- | Tp | Hydrotris(pyrazolyl)borat |
| IR | Infrarot | V | Volumen |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante | vgl. | vergleiche |
| liq. | liquid | z. B. | zum Beispiel |

2. Einleitung

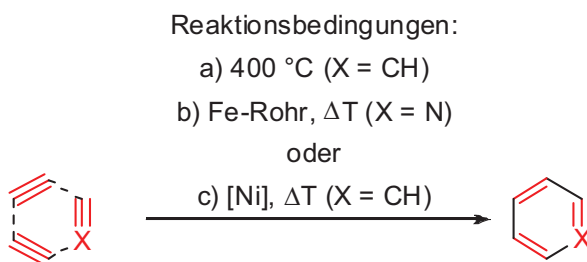
Der fossile Rohstoff Erdöl ist für das heutige Leben essentiell, da dessen Anteil am Primärenergieverbrauch bei ca. 40% liegt und damit die erste Stelle aller Energielieferanten einnimmt. Nicht nur die Tilgung des Energiebedarfs wird durch Produkte aus dem Erdöl realisiert, sondern auch der Einsatz als Basisstoff in zahllosen Präparaten der Pharma-, Kunststoff- und Kosmetikindustrie. Die wichtigsten dieser Grundchemikalien sind: Ethen, Propen, 1,3-Butadien, Benzol, Toluol, *o*-Xylol sowie *p*-Xylol, die mit einem Anteil von bis zu 90% aus dem Erdöl gewonnen werden. Aus ihnen können in weiteren, zum Teil aufwändigen Veredelungen komplexe höhermolekulare Verbindungen erzeugt werden. Der tägliche Erdölverbrauch liegt weltweit bei etwa 89.5 Millionen Barrel und steigt jährlich um 0,2%.^[1] Die verbleibenden Reserven sind nahezu erschöpft, so dass vorsichtigen Prognosen zufolge in 50 Jahren der gesamte Rohstoff verbraucht sein wird. Angesichts dieser dramatischen Entwicklung scheint es unabdingbar, die Grundlast des Erdöls zu vermindern, denn die Bereitstellung von Energie und Ressourcen ist ein zivilisatorischer Imperativ, dem es auch in Zukunft zu genügen gilt. Die Einsparung von Energie und Rohstoffen ist damit eine zentrale Fragestellung der modernen Zeit. Vor diesem Hintergrund wird heute mehr denn je nach solchen chemischen Prozessverläufen gesucht, die energieschonender sind oder aber einen leichteren Zugang zu den oben genannten höhermolekularen Verbindungen bieten. Dabei rücken katalytisch geführte Verfahren in den Vordergrund, denn diese senken die Aktivierungsenergien von Reaktionen und ermöglichen somit mildere Reaktionsbedingungen. Ein bedeutendes Beispiel ist das Haber-Bosch-Verfahren, bei dem elementarer Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Eisen und einigen Promotoren zu Ammoniak umgesetzt werden. Auch bei Verwendung des Eisen-Katalysators sind immer noch Temperaturen von 400-500 °C notwendig, um die Reaktion ausreichend zu beschleunigen, doch ohne Katalysator ließe sich diese Umsetzung erst oberhalb von 1100 °C realisieren.^[2] Heute werden die Synthesen von 80% der großindustriell hergestellten Chemikalien auf einer bestimmten Prozessstufe meist heterogen katalysiert. Homogene Katalysatoren setzt man vorwiegend in Prozessen für Fein- und Spezialchemikalien ein, die häufig mit einer hohen Wertschöpfung einhergehen (z. B. Hydrierungen, Oligomerisierungen, Hydroformylierungen, Alkenmetathesen, Kreuzkupplungen, Cycloadditionen und viele andere mehr). Ein Spezialfall der letztgenannten Reaktionen ist die [2+2+2]-Cycloaddition oder Cyclo-trimerisierung. Besonderes Interesse gewinnt dieser Reaktionstyp, da man in nur einem einzigen Reaktionsschritt sechsgliedrige Ringsysteme generiert, die ansonsten fast

ausschließlich aus dem Erdöl bezogen werden. Die Komplexität der erhaltbaren Zielmoleküle reicht von einfachen Aromaten wie Benzol, Toluol, Pyridinen bis zu Pyridonen und komplexeren mehrfach funktionalisierten Zielverbindungen. Während des Reaktionsverlaufes werden drei C-C-Bindungen (oder zwei C-C und eine C-X-Bindung mit $X = N$ oder O) in nur einem einzigen Reaktionsschritt geknüpft, und der Grad der Substitution des Zielmoleküls wird nur durch die Wahl der Substrate bestimmt. Wenn überhaupt möglich, sind solche mehrfachsubstituierten Verbindungen nur über problematische Substitutionen am Grundkörper darstellbar. Die Bereitstellung solcher einfachen oder komplexen organischen Moleküle ist eine anhaltende Herausforderung in der modernen Synthesechemie und stellt ein intensiv bearbeitetes aktuelles Forschungsgebiet dar.

Historische Entwicklung

Obwohl die erste Cyclotrimerisierung schon 1866 von Bertholet mit der thermischen Bildung von Benzol (Schema 1, a)) aus Acetylen beschrieben wurde,^[3] schenkte anfangs niemand diesem neuen Syntheseprinzip große Beachtung.

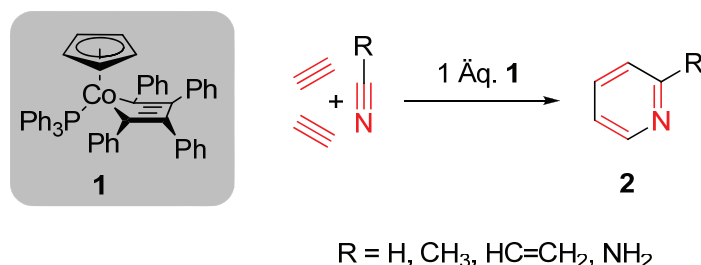
Schema 1. Die ersten erfolgreichen Cyclotrimerisierungen von a) Bertholet, b) Ramsey und c) Reppe.



Erst zehn Jahre später notierte Sir Ramsey ein weiteres Beispiel, als die Bildung von Pyridin während des Durchleitens von Acetylen und Blausäuregas durch ein rotglühendes Eisenrohr gelang (Schema 1, b)).^[4] Der erfolgreiche Ausgang dieser frühen Entdeckungen lässt sich auf die Anwendung von hohen Temperaturen zurückführen, bis Reppe in den 40-iger Jahren des letzten Jahrhunderts erstmals definierte Nickel(0)-Komplexe als Präkatalysatoren einsetzte.^[5a, 5b] Diese senken im Verlauf der Reaktion die Aktivierungsenergie der entropisch ungünstigen, aber enthalpisch begünstigten Cyclotrimerisierung soweit herab, dass weitaus niedrigere Temperaturen benötigt wurden (Schema 1, c)). Systematische Untersuchungen von Yamazaki und Wakatsuki führten 1973 unter Verwendung des Co(III)-Phosphin-Komplexes **1** zur ersten

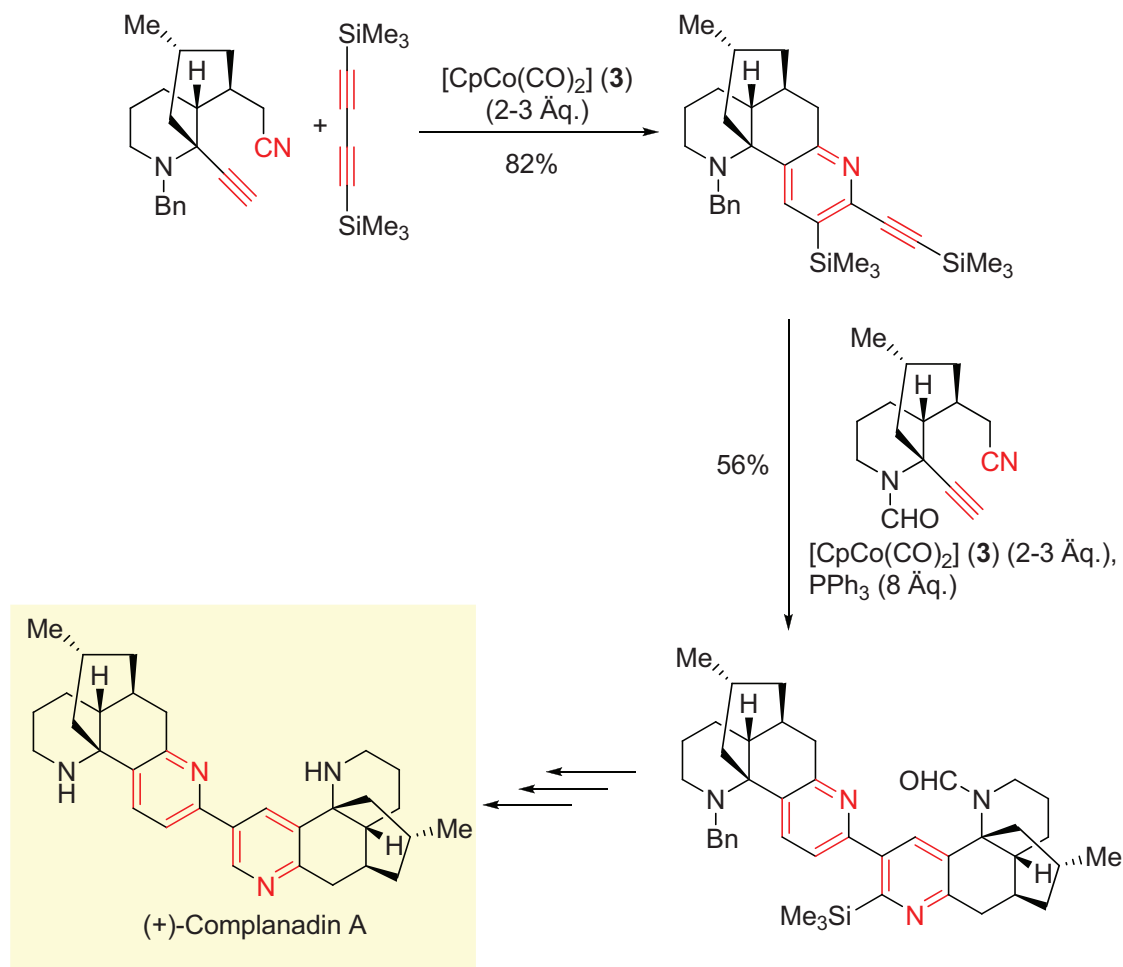
cobaltvermittelten Cycloaddition von Alkinen und Nitrilen zu den Pyridinen vom Typ **2** (Schema 2).^[6]

Schema 2. Erste cobaltvermittelte Cycloaddition von Alkinen und Nitrilen zu Pyridinen.



Etwa zur gleichen Zeit wurden von Bönemann *et al.* erstmals Cobalt(I)-Alken-Komplexe der allgemeinen Form [(Allyl)Co(I)(Dien)] oder [CpCo(I)(Dien)] als mögliche Präkatalysatoren in der Cyclotrimerisierung vorgeschlagen, da diese die ausbeutenschwache mehrstufige Synthese von **1** umgehen.^[7] Seit diesen grundlegenden Arbeiten sind Co(I)-Alken-Komplexe die prominentesten Präkatalysatoren in der [2+2+2]-Cycloaddition.^[8a, 8b, 8c] Die Effizienz dieses Syntheseprinzips zeigte sich schnell und konnte eindrucksvoll in der Totalsynthese von *Östron* angewandt werden.^[9] Aufbauend auf diesen frühen Entwicklungen wurden [2+2+2]-Cycloadditionen erst in der letzten Dekade mit anderen Übergangsmetall-Komplexen, (wie z. B. Ti, Fe, Pd u. a.) realisiert. In den folgenden Jahren nutzte man die Cyclotrimerisierungen immer häufiger in der synthetischen Chemie zum Aufbau von z. B. polyfunktionalisierten Aromaten, da in nur einem Reaktionsschritt die gewünschte Komplexität erreicht wird. Heute können durch den Einsatz von chiralen Präkatalysatoren sogar asymmetrische Biarylverbindungen synthetisiert werden.^[10a, 10b, 10c] Der vielseitige Gebrauch dieser Methodik spiegelt sich auch in aktuellen Beispielen wider, in denen die Cyclotrimerisierung für die Synthese von Naturstoffen herangezogen wurde (Schema 3).^[11]

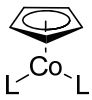
Schema 3. Schlüsselschritte in der Synthese von (+)-Complanadin A.



Das (+)-Complanadin A gehört zu den Lycopodium-Alkaloiden und erste klinische Untersuchungen zeigen, dass es das Nervenzellwachstum anzuregen vermag. In dieser Totalsynthese wird in zwei Schlüsselschritten das Zielmolekül durch Cyclotrimerisierung gebildet, was Siegel *et al.* unter Verwendung des Cobaltkomplexes [CpCo(CO)₂] (3) in stöchiometrischen Mengen gelang. Die synthetische Herausforderung ist damit vor allem auf die Darstellung der einfacheren Edukte reduziert.^[11] Obwohl viele Übergangsmetallkomplexe bekannt und in Cyclotrimerisierungsreaktionen getestet wurden, sind die am häufigsten genutzten Katalysatorsysteme Verbindungen der späten Übergangsmetalle (basierend auf Ru, Co, Rh, Ir und Ni). Speziell die Gruppe 9-Metallkomplexe stehen im Zusammenhang mit der Cyclotrimerisierung im Vordergrund.^[12] Ruthenium- und Nickelkomplexe sind die bekanntesten Präkatalysatoren der jeweiligen Nebengruppen, während Eisen- und Palladium-Verbindungen deutlich seltener oder nur mit speziellen Substraten in

Cyclotrimerisierungen verwendet werden können. Ein Überblick über die häufig genutzten Katalysatorsysteme ist in Schema 4 wiedergegeben.

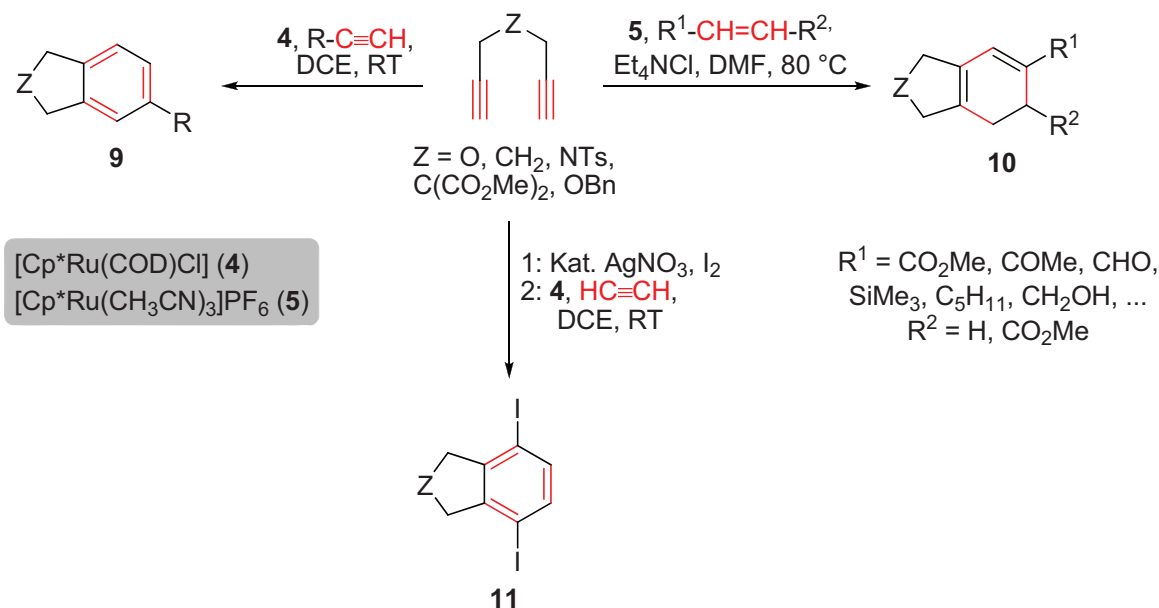
Schema 4. Häufig genutzte Präkatalysatorsysteme in $[2+2+2]$ -Cycloadditionsreaktionen.

| Ruthenium | Cobalt | Rhodium | Iridium | Nickel |
|--|---|--|---------|--|
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]$ (4) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (5)/ Et_4NCl |  $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3,$ Alkene, CO/Alken, COD, Diene <i>in situ</i> -Systeme: $\text{CoX}_2/\text{L}, \text{Zn}, \text{ZnI}_2,$ $\text{L} = \text{Diphosphine oder}$ $\text{N}, \text{N}'\text{-Donor-Liganden}$ | $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (6) <i>in situ</i> -Systeme: $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{L}, [\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2/\text{L},$ $[\text{M}(\text{COD})_2]\text{BF}_4/\text{L}$ (mit $\text{M} = \text{Rh}$ oder Ir) $\text{L} = \text{BINAP}, \text{H}_8\text{-BINAP}, \text{SEGPLHOS}$ | | $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (7)/ Zn $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (8) <i>in situ</i> -Systeme: $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (8)/ NHC |

Ru-katalysierte $[2+2+2]$ -Cycloadditionen

Der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]$ (**4**) ist die bekannteste Vorläuferverbindung für die Generierung der aktiven Ru-Spezies in Cyclotrimerisierungen. Einen Überblick über die Ru-katalysierten Reaktionen ist in Schema 5 wiedergegeben. Die Reaktion von **4** mit Diinen und terminalen Alkinen führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cycloaddukten (vom Typ **9**).^[13a, 13b] Des Weiteren ist der Ru-Komplex **4** funktionellen Gruppen gegenüber tolerant, wie die Cycloadditionsprodukte vom Typ **10** demonstrieren.^[14a, 14b, 14c] Sogar Iodalkine konnten Ru-katalysiert mit Acetylen zu Verbindungen des Typs **11** umgesetzt werden.^[15] Diese 1,4-Diiodoarene (**11**) sind potentielle Substrate bei Kreuzkupplungsreaktionen, in denen die Komplexität der Benzolderivate weiter erhöht werden kann.

Schema 5. Beispiele von Ru-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen.



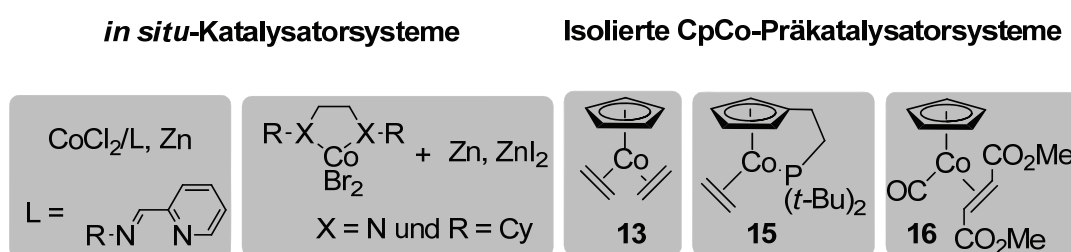
Aktuelle Beispiele von Ru-katalysierten Reaktionen sind in Naturstoffsynthesen, beispielsweise beim Aufbau von *Sporolid B* oder *Salvileucalin B*, zu finden.^[16a, 16b]

Co-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen

Cobalt-Komplexe wurden wie bereits angedeutet für eine ganze Reihe von systematischen Untersuchungen in [2+2+2]-Cycloadditionen eingesetzt und stellen die am häufigsten verwendete Klasse von Präkatalysatoren dar. Eine ganze Reihe solcher Cobalt-Komplexe sind bereits bekannt, doch nur wenige Co(I)-Komplexe finden eine breite Anwendung, zu den Verbindungen $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**), $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$ (**12**) und $[\text{CpCo}(\text{COD})]$ (**14**) zählen. In inter- bzw. intramolekularen Cyclisierungen liefern sie dann insbesondere substituierte Benzole und Pyridine als Produkte.^[9] Neben den bereits erwähnten $18e^-$ -Komplexen, in denen Cobalt in der Oxidationsstufe +1 vorliegt, werden auch Cobalt(II)-Salze in Gegenwart von Neutralliganden und Reduktionsmitteln als Präkatalysatoren verwendet. Die Produkte dieser *in situ*-Katalysatoren beschränkten sich bisher nur auf carbocyclische Systeme. In beiden Fällen ist der Rumpfkomples eine ungesättigte Co(I)-Spezies, die auf unterschiedliche Art und Weise generiert wird. Die $18e^-$ -Komplexe werden durch Zufuhr von thermischer oder photochemischer Energie und die *in situ*-Katalysatoren durch Mischen von Cobaltsalzen mit Reduktionsmitteln und Neutralliganden, erzeugt. Die häufig genutzten Komplexe $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**) und $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$ (**12**) benötigen hohe Temperaturen oder die Einstrahlung

von Licht, um katalytisch wirken zu können. Das Jonas-Reagenz $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ (**13**) war im Vergleich zum Komplex $[\text{CpCo}(\text{COD})]$ (**14**) der bislang reaktivste Vertreter dieser Gruppe.^[17] In Schema 6 sind einige Co-Präkatalysatorsysteme dargestellt. Beispiele für die *in situ*-Generierung der aktiven Spezies finden sich auf der linken Seite wieder. Ein Co(II)-Salz wird mit einem Reduktionsmittel, meistens elementares Zink, und einem bidentaten Liganden in die aktive Spezies überführt. Mit diesen *in situ*-Systemen konnten aber bisher keine Alkine und Nitrile zu Pyridinen umgesetzt werden, was deren Anwendung limitiert.

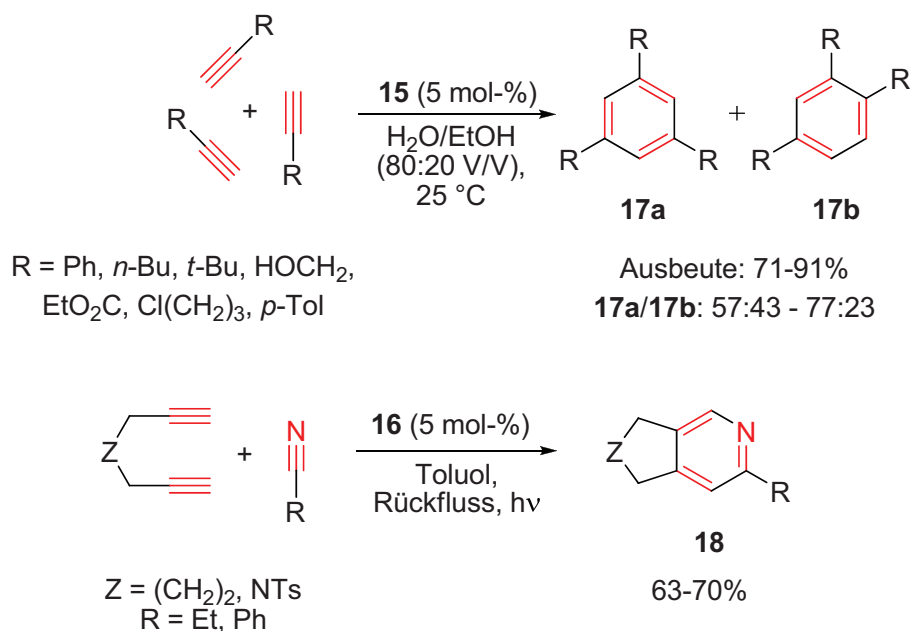
Schema 6. Beispiele von Co-basierenden Präkatalysatoren in $[2+2+2]$ -Cycloadditionen.



Die isolierten CpCo-Komplexe **13**, **15** und **16** illustrieren auf der einen Seite die Vielseitigkeit der möglichen Neutralliganden und auf der anderen Seite, dass kleine Variationen in der Ligandensphäre beträchtliche Änderungen in der Reaktivität haben können. Die Aktivität von **15** in Cyclotrimerisierungen konnte schon bei Raumtemperatur in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -Gemisch (80:20 V/V) und die Bildung der Verbindungen vom Typ **17** in guten Ausbeuten und Selektivitäten beobachtet werden, während **13** bereits bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Cyclotrimerisierungen aktiv aber empfindlich gegen Feuchtigkeit ist (Schema 7).^[18] Der stabile Komplex **16** (toleriert für kurze Zeit Luft und Feuchtigkeit) wird erst durch hohe Temperaturen und Einstrahlung von Licht in die aktive Spezies überführt und bildet die Pyridine vom Typ **18** in moderaten Ausbeuten.^[19]

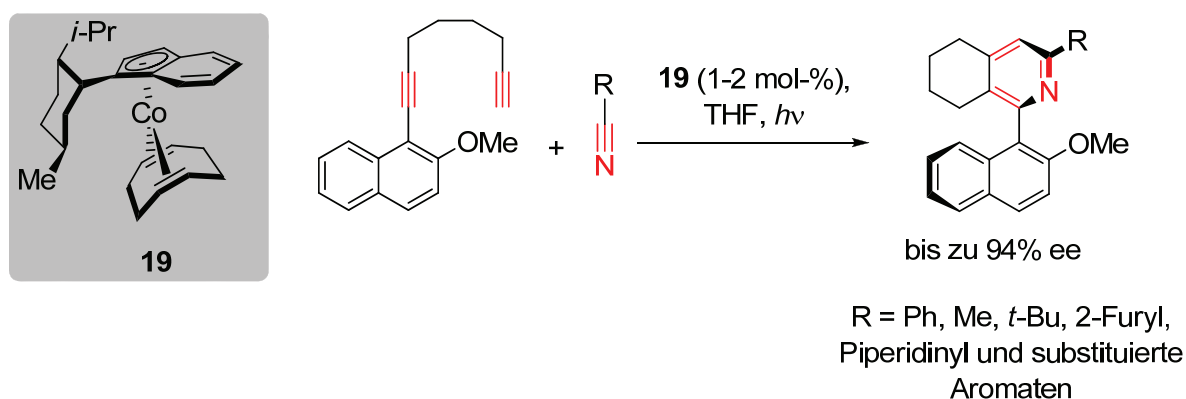
Schema 7. Beispiele von Co-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen.

Beispielreaktionen für Co-katalysierte Cyclotrimerisierungen:



Es konnten unter anderem Diborylcyclohexadiene,^[20a, 20b] pyridinbasierende Makrocyclen^[21] oder auch optisch aktive Pyridine^[22a, 22b, 22c, 22d] mit den CpCo-Komplexen erhalten werden.^[23a, 23b] Wenn der anionische Ligand chiral ist (z. B. ein chiraler Ind-Ligand), dann können sogar asymmetrische [2+2+2]-Cycloadditionen realisiert werden.

Schema 8. Asymmetrisch katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen.



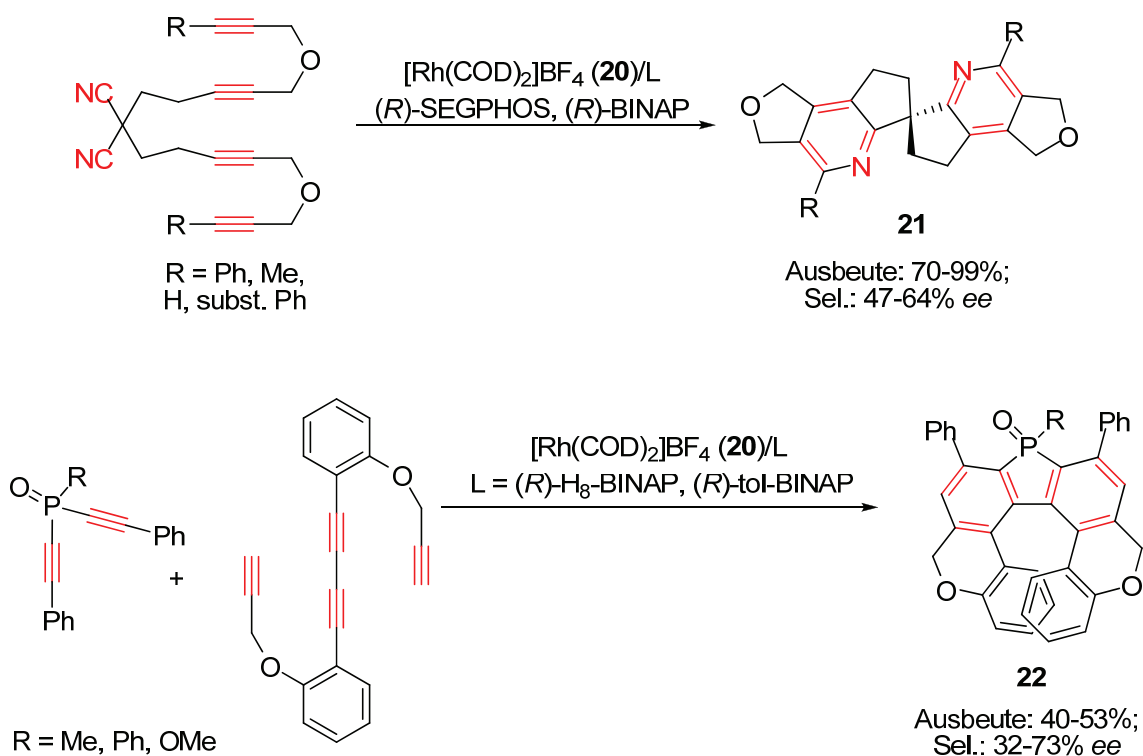
Wie kürzlich veröffentlichte Ergebnisse aus unserer Arbeitsgruppe zeigen, lassen sich axial-chirale Heterobiaryle unter Verwendung des chiralen Co(I)-Alken-Komplexes **19** herstellen (Schema 8).^[24] Die Reaktionen der Naphthyldiene mit unterschiedlichen Nitrilen führen mit

hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten zu den chiralen Heterobiarylen.^[24, 25a, 25b] Auch eine katalytische enantioselektive Umsetzung zu phosphorylsubstituierten Biarylen konnte mit chiralen Co(I)-Alken-Komplexen vom Typ **19** realisiert werden.^[26]

Rh-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen

Cyclotrimerisierungen von Alkinen mit Rhodium-Komplexen wurden in den letzten zehn Jahren enorm weiterentwickelt.^[27] Die Mehrheit der Katalysator-Systeme basieren entweder auf dem sogenannten Wilkinson-Katalysator [Rh(PPh₃)₃Cl] (**6**) oder auf *in situ*-Systemen, die aus Rh(I)-Alken-Komplexen dargestellt werden können. [Rh(PPh₃)₃Cl] (**6**) war anfänglich der prominenteste Vertreter in Cycloadditionsreaktionen,^[28a, 28b] doch seit 2004 fokussieren sich die Untersuchungen auf asymmetrisch katalysierte Reaktionen, die mit dem kationischen Komplex [Rh(COD)₂]BF₄ (**20**) und einem chiralen Neutralliganden realisiert wurden. Ausgehend von einfachen achiralen Substraten konnte unter milden Reaktionsbedingungen eine Vielzahl an chiralen Produkten erhalten werden.^[10b, 10c, 29] Einige kürzlich veröffentlichte Ergebnisse illustrieren die Anwendungsbreite (Schema 9). Die enantioselektive Synthese des C₂-symmetrischen Spirobipyridins **21** gelingt durch doppelte intramolekulare Cyclotrimerisierung mit **20** und einem Neutralliganden wie (*R*)-SEGPHOS bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂.^[30] Sowohl die Umsetzung eines Phosphinoxids mit einem Diin^[31] als auch die doppelte Cyclisierung eines Tetrains^[32] unter Bildung von **22** (Schema 9) konnte mit einem solchen Katalysatorsystem ermöglicht werden und unterstreicht nochmals die Vielseitigkeit der Rh-katalysierten Reaktionen.

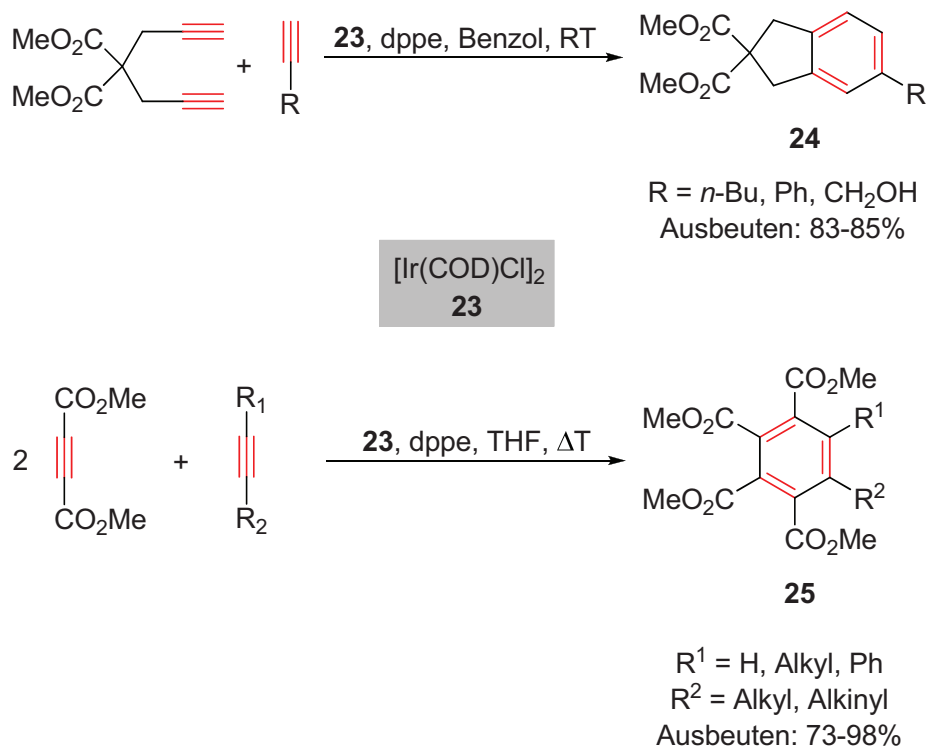
Schema 9. Beispiele von Rh-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen.



Ir-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen

Im Vergleich zu Co- und Rh-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen ist die Verwendung von Ir-Komplexen als Präkatalysator in Cyclotrimerisierungen weitaus weniger verbreitet. Die bisherigen Entwicklungen wurden in Übersichtsarbeiten zusammengefasst.^[33a, 33b, 33c] Das erste beschriebene Beispiel für eine Ir(I)-katalysierte Cyclotrimerisierung ist mit Komplexen des Typs $[\text{Ir}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (mit L = N₂ oder CO)^[34] realisiert worden. Die Generierung der aktiven Spezies erfolgt analog zum Rhodium-Rumpfkomples *in situ* aus dimeren Ir(I)-alken-Komplexen wie $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (**23**) und bidentaten Phosphinen. Die Cyclotrimerisierung zu den Verbindungen vom Typ **24** sowie **25** gelingen in guten Ausbeuten (Schema 10), jedoch sind die berichteten Anwendungen von Ir-Komplexen in Cyclotrimerisierungen nicht so zahlreich wie die für Co- oder Rh-basierende Präkatalysatoren.^[35]

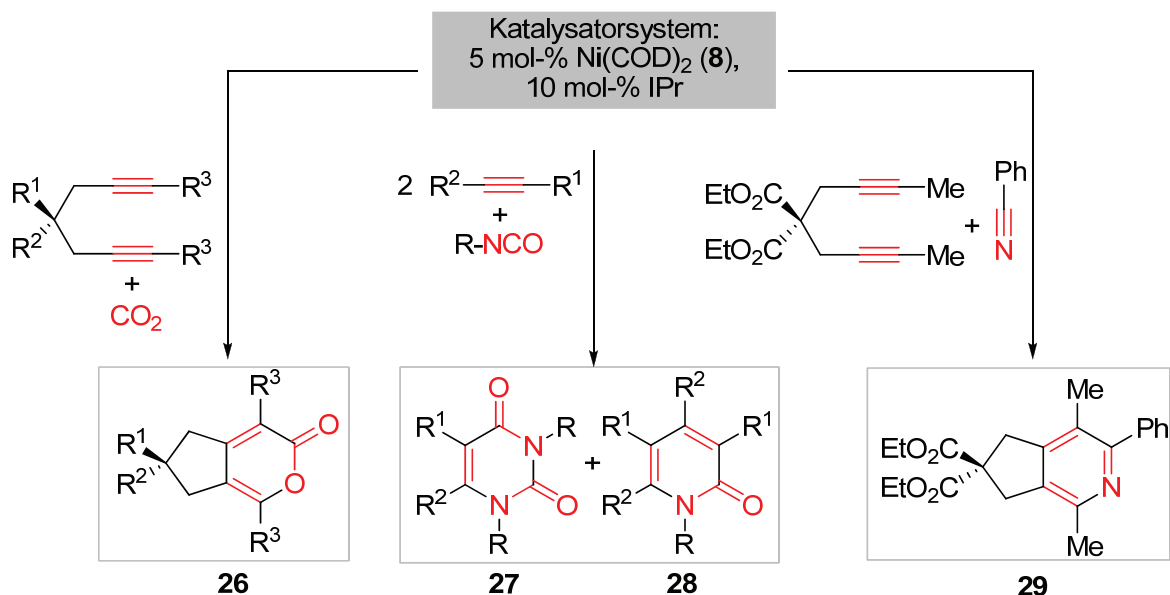
Schema 10. Beispiele von Ir-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen.



Ni-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen

Die Ni-katalysierten Cyclotrimerisierungen können, wie von Reppe 1948 gefunden, mit Ni(0)-Komplexen in Gegenwart eines Liganden oder wie neue Entwicklungen zeigen, auch mit Ni(II)-Komplexen (wie z. B. $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (**7**)) realisiert werden. Im letztgenannten Beispiel wird die Nickel(II)-Verbindung **7** in Kombination mit Zirkoniumkomplexen eingesetzt, wobei während der Katalyse dann zuerst das Zirconacyclopentadien und anschließend durch Transmetallierung ein Nickelacyclopentadien gebildet wird. Dieser Nickel-Metallacyclus koordiniert ein weiteres Alkin und reagiert dann zum Benzolderivat.^[36] Die Verwendung von Ni(0)-Komplexen wie $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (**8**) mit Phosphinen oder NHC-Liganden führen zu reaktiven Katalysatorsystemen, durch die Alkine und ungesättigte Verbindungen mit Heteroatomen cyclisiert werden können (Schema 11). In Ni-katalysierten Reaktionen kann auch das reaktionsträge Kohlenstoffdioxid mit einem Diin in exzellenten Ausbeuten zu einem Pyron vom Typ **26** umgesetzt werden (Schema 11).^[37] Neben CO_2 sind auch Isocyanate mögliche Substrate, die dann in Cyclotrimerisierungsreaktionen mit Alkinen zu Produktgemischen von **27** und **28** reagieren.^[38a, 38b, 38c] Mehrfachsubstituierte Pyridine wie die Verbindung **29** entstehen durch die Cyclisierung von internen Diinen und Benzonitril.

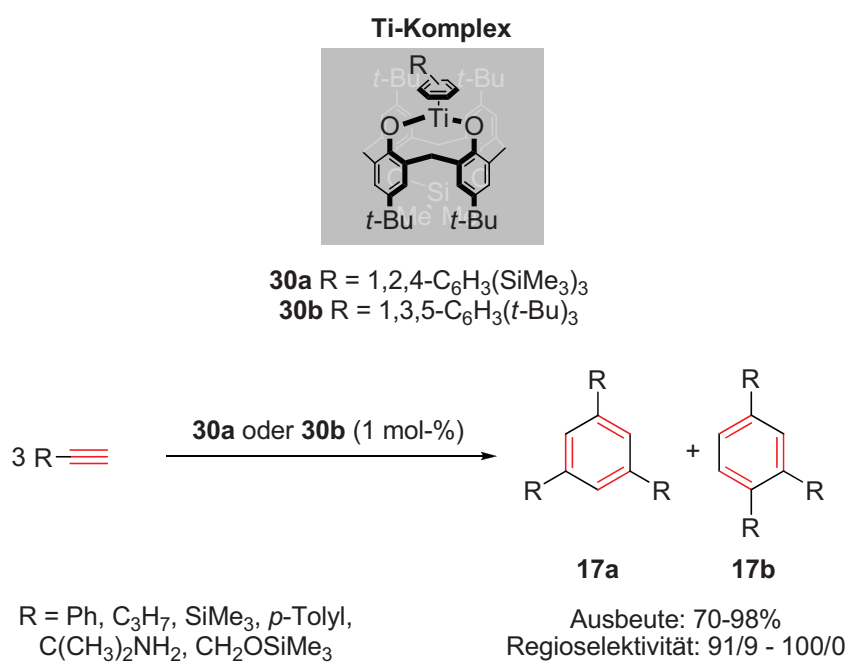
Schema 11. Beispiele für Ni-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen.



Seltenere Katalysatorsysteme in [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen

Die Präkatalysatorkomplexe der frühen und mittleren Übergangsmetallgruppen können in [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen häufig nur in stöchiometrischen Mengen oder durch Zugabe eines zweiten, späten Übergangsmetallkomplexes, eingesetzt werden.

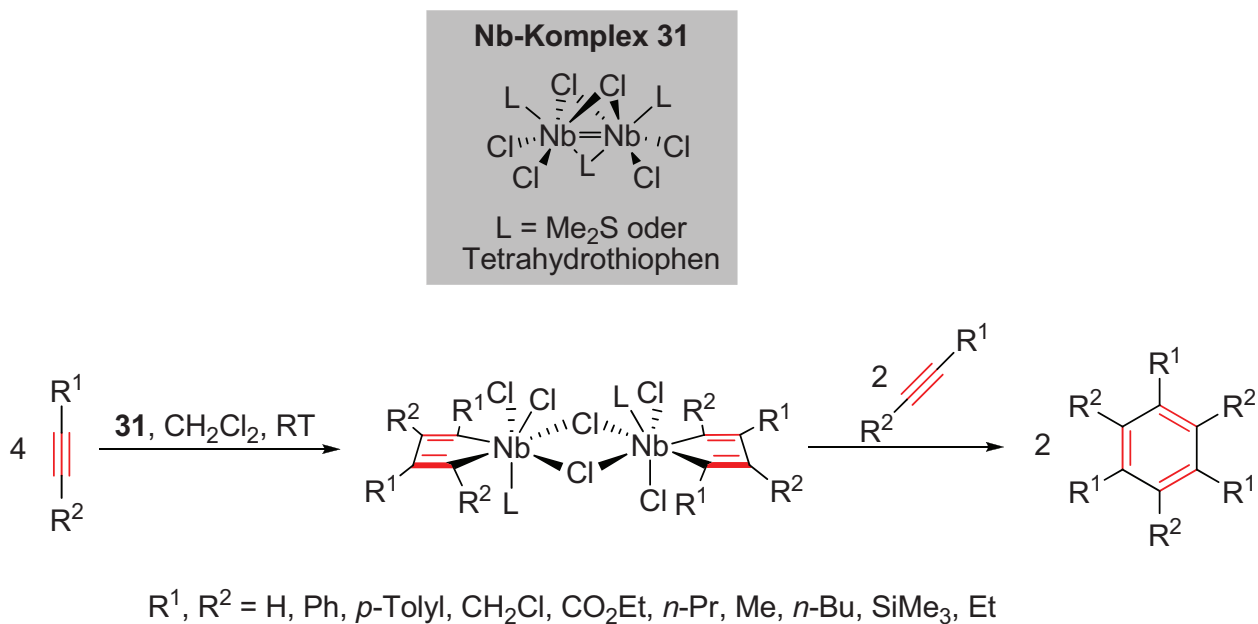
Schema 12. Regioselektive [2+2+2]-Cycloadditionen mit den Ti-Komplexen **30a** bzw. **30b**.



Ein Beispiel für einen auch in katalytischen Mengen wirksamen Titan-Komplex ist in Schema 12 gezeigt. Als Ligand wird hier ein Calix^[39]aren verwendet, das die beobachtete Regioselektivität in den Cyclotrimerisierungen steuert.^[40] Mit diesem Katalysatorsystem lassen sich die 1,3,5- bzw. 1,3,4-Benzole (**17a** bzw. **17b**) selektiv darstellen.

Niedervalente Zirconocene reagieren mit Alkinen zu Zirconacyclopentadienen *via* oxidativer Kupplung. Damit aber der Katalysezyklus geschlossen werden kann, ist (wie bereits bei den Ni-katalysierten Umsetzungen erwähnt) ein zweiter Metallkomplex (meist Cu- oder Ni-basierend) als Additiv notwendig.^[41a, 41b] Ein anderes aktuelles Beispiel zur regioselektiven Cyclotrimerisierung von Alkinen basiert auf einem dimeren Niob-Komplex vom Typ **31**.^[42] Die μ -chlorido-verbrückte dinukleare Nb(II)-Spezies wurde aus Nb₂Cl₁₀ durch Reduktion mit Magnesium in Gegenwart von schwefelhaltigen Liganden synthetisiert. Die Anwendung dieses Komplexes in [2+2+2]-Cycloadditionen führt mit unsymmetrischen Alkinen regioselektiv zu 1,3,5-substituierten Benzolen (Schema 13).

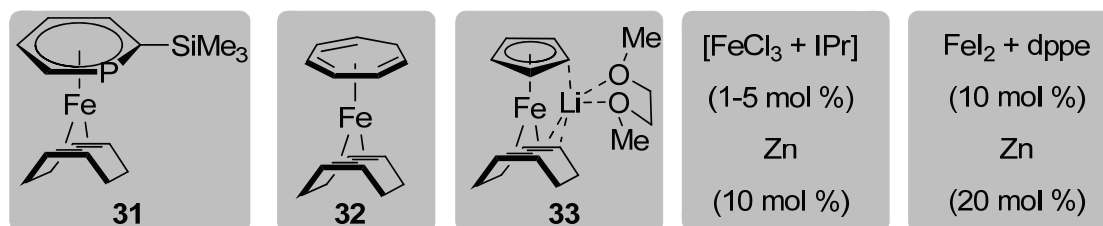
Schema 13. Beispiel für eine Nb-katalysierte regioselektive Cycloaddition mit unsymmetrischen Alkinen.



Ru- und Ni-Komplexe werden in Cycloadditionen häufig als Präkatalysatoren genutzt, während Fe-, Os- oder Pd- und Pt-Komplexe in diesen Reaktionen eher selten zu finden sind. Die Verwendungen von Eisen- oder Palladium-Komplexen als Präkatalysator in Cycloadditionen beschränken sich bisher nur auf wenige Beispiele oder Verbindungsklassen. Eine Auswahl von aktiven Fe-Systemen für die [2+2+2]-Cycloaddition ist in Schema 14 dargestellt. Die Fe(0)-Komplexe **31** und **32** katalysieren die Cyclotrimerisierungsreaktionen

von Alkinen und Nitrilen schon bei Raumtemperatur, während der Ferrat-Komplex **33** thermisch aktiviert werden muss.^[43a, 43b, 43c] Die *in situ*-Systeme bestehen aus FeCl₃, einem Liganden (wie z. B. dem NHC-Liganden IPr) und Zink als Reduktionsmittel^[44a, 44b] oder wie das von Wan *et al.* kürzlich vorgestellte System aus FeI₂, dppe und Zink.^[45]

Schema 14. Eisen-Komplexe und *in situ*-Systeme für [2+2+2]-Cycloadditionen.

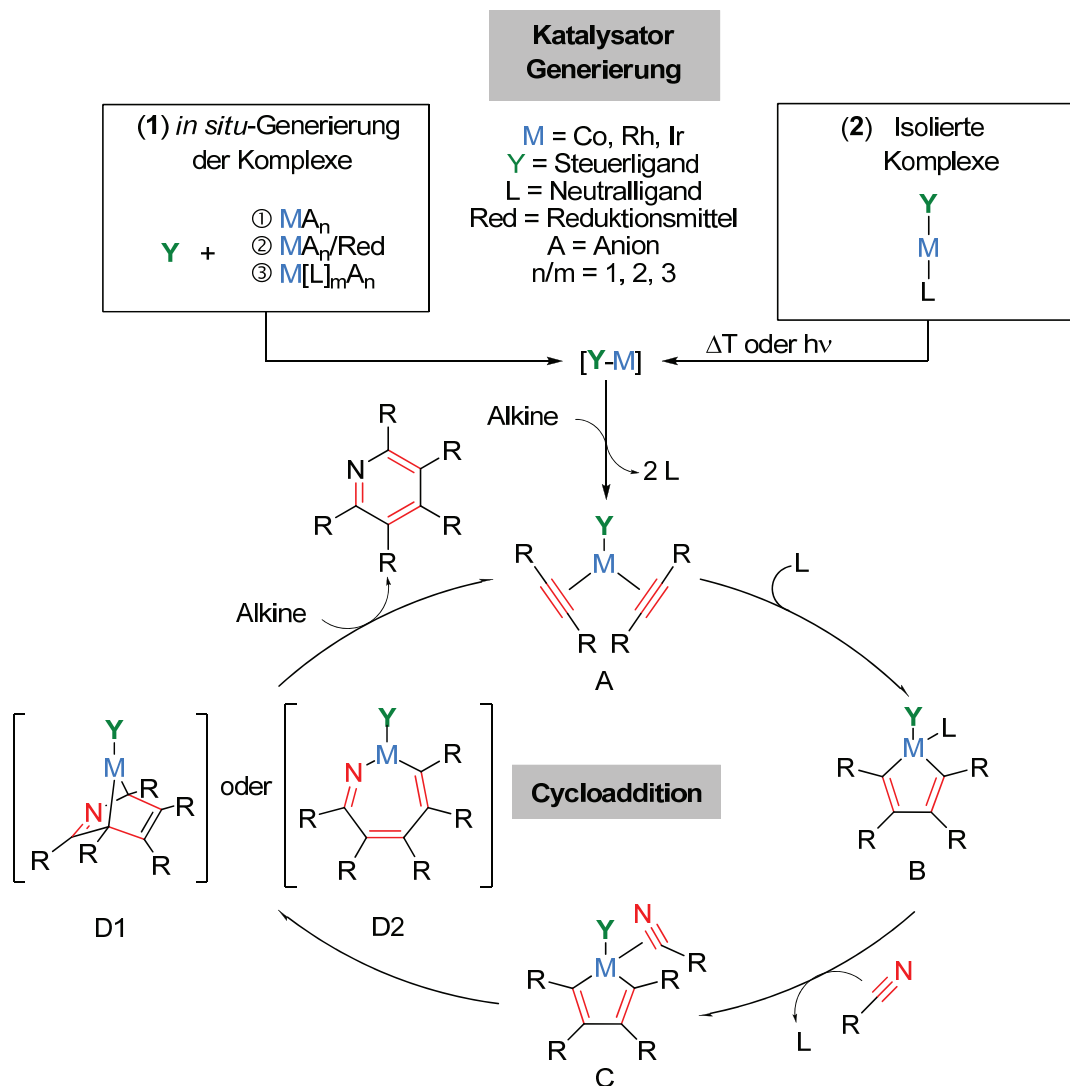


In Pd-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen konnten bisher nur Arine cyclisiert werden.^[46] Diese Arine bilden sich unter milden Bedingungen *in situ* durch einem CsF-induzierten Zerfall von *ortho*-silylierten Aryltriflaten. Je nach verwendetem Pd(0)-Komplex cyclotrimerisieren die Arine mit weiteren Alkinen zu Naphthalen- oder Phenanthren-Derivaten. Auf diesem Wege lassen sich große polycyclische Verbindungen aufbauen.^[47a, 47b, 47c, 47d] Asymmetrisch gelingt die Cycloaddition von Arinen zu chiralen Pentahelicen, unter Verwendung von chiralen Phosphinen als Ligand.^[48]

Vorstellungen über den Mechanismus

Bei der Cyclotrimerisierung stehen Metall-Komplexe des Cobalts, Rhodiums und Iridiums im Vordergrund, da häufig hohe Selektivitäten und Reaktivitäten in chiralen, wie auch in achiralen [2+2+2]-Cycloadditionen erreicht werden. Damit die Komplexe aber während der Reaktion katalytisch wirken, müssen diese aktiviert und der Präkatalysator in den eigentlich wirksamen Katalysator als aktive Spezies überführt werden. Im Schema 15 wird beispielhaft die Aktivierung von Gruppe 9-Komplexen und deren katalytische Wirkung in der [2+2+2]-Cycloaddition aufgezeigt.

Schema 15. Generierung und Wirkung des Katalysator-Komplexes in der [2+2+2]-Cycloaddition am Beispiel von Gruppe 9-Metall-Präkatalysatoren.



Im ersten Schritt wird in Abhängigkeit vom eingesetzten Präkatalysator die aktive Spezies als Rumpfkomples generiert, der zum einen *in situ* (Fall 1) oder aus definierten Übergangsmetallverbindungen (Fall 2) durch Dekomplexierung der Neutralliganden erzeugt werden kann. Die Aktivierung der $18e^-$ -Komplexe (Fall 2) erfordert oftmals die Zufuhr von Wärme oder Einstrahlung von Licht, wobei die Reaktionsbedingungen wie auch die Stabilitäten der eingesetzten Präkatalysatoren im hohen Maße von der Beschaffenheit dieser Neutralliganden abhängen. Bei der *in situ*-Generierung wird der Rumpfkomples durch die Reaktion von Metallsalzen und Neutralliganden, wie z. B. Phosphenen, generiert. Diese aktiven Spezies sind koordinativ sowie elektronisch ungesättigt und ermöglichen damit die Komplexierung der Substratmoleküle (zu A).^[49] Im nachfolgenden Reaktionsverlauf können die koordinierten Substrate oxidativ kuppeln und bilden einen Metallacyclus (B). Erste experimentelle Befunde

dazu konnten 1973 Wakatsuki et al. bei der Umsetzung von $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]$ mit einem weiteren Äquivalent Diphenylacetylen beobachten,^[6] jedoch gelang die strukturelle Charakterisierung erst 2008.^[50] Die formale Oxidationsstufe des Metallzentrums in diesem Metallacyclus steigt um zwei, wodurch nun ein weiteres Alkin oder Nitril koordinieren (C) und substituentenabhängig zum sechsgliedrigen Bicyclus (D1) oder zum siebengliedrigen Ring (D2) cyclisieren kann.^[51] Das bereits vorgeformte Zielmolekül eliminiert reduktiv und stellt die aktive Spezies wieder für eine weitere Koordination von Substratmolekülen zur Verfügung. Die Reaktivitäten der entsprechenden Rumpfkomplexe sind durch die Eigenschaften der Metallzentren zur Komplexierung an Neutralliganden und/oder Substratmoleküle bestimmt. Diese werden durch a) den Steuerliganden, b) den Neutralliganden und c) das Metall selbst beeinflusst. Damit zeigen sich je nach verwendeter Metallverbindung entscheidende Unterschiede sowohl für die Reaktivität der Katalysatorkomplexe als auch die Stabilität der entsprechenden Vorstufen.

3. Aufgabenstellung

Mit der [2+2+2]-Cycloaddition können in nur einem einzigen Reaktionsschritt komplexe organische Moleküle erhalten werden, und bis heute sind zahlreiche Komplexe als Präkatalysatoren dafür bekannt. Die prominentesten unter ihnen stellen jedoch Komplexe aus der Übergangsmetallgruppe 9 dar. In der Co-vermittelten [2+2+2]-Cycloaddition werden häufig Co(I)-Komplexe des Typs $[YCo-L_n]$, mit dem Cp- / Ind-Anion oder einem Derivat als Steuerligand (Y) und ein bis zwei koordinativ gebundenen Neutralliganden (L) verwendet. Eine Ausnahme ist der Komplex $[Co(PPh_3)_3Cl]$ (**34**), welcher aber in Cycloadditionen eine eher untergeordnete Rolle spielt. Sowohl die Steuerliganden (Y) als auch die Neutralliganden (L) beeinflussen die Reaktivität der Co(I)-Komplexe, weshalb im Rahmen dieser Arbeit neue reaktivere Cobalt-Komplexe synthetisiert und in katalytischen Reaktionen evaluiert werden sollten. Dazu mussten die Reaktivitätsunterschiede sowohl durch Variation des Steuerliganden als auch der Neutralliganden untersucht werden.

Variation des Steuerliganden

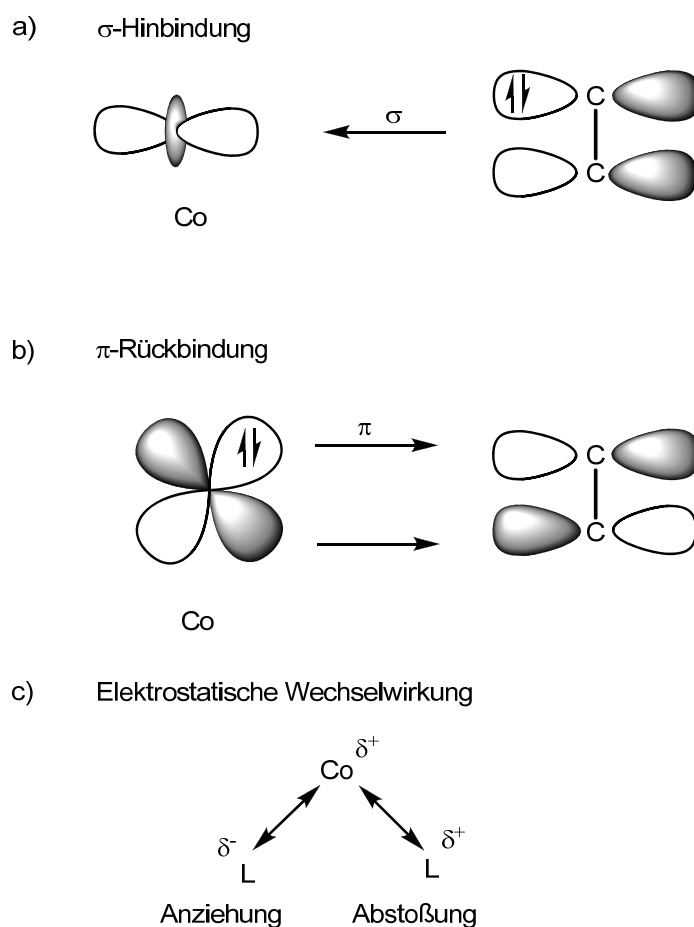
Als möglicher Steuerligand schien das Hydrotris(pyrazolyl)borat-Anion (Tp) eine interessante Alternative zu den Cp-Systemen zu sein, da der Tp- wie auch der Cp-Ligand das Metallzentrum mit sechs Elektronen koordiniert. Obwohl beide zur Gruppe der tridentaten Liganden gehören, sind die Tp-Anionen im Vergleich zu den Cp-Liganden elektronenreicher und bedingen durch den spezifischen Aufbau eine tetraedrische Koordination des Metallzentrums. Diese Eigenschaften können auf das Reaktivitätsverhalten entsprechender Co-Komplexe signifikanten Einfluss haben. Daher sollten $TpCo(I)$ -Komplexe synthetisiert, charakterisiert und deren Reaktivität mit der von $CpCo(I)$ -Komplexen verglichen, sowie in der [2+2+2]-Cycloaddition evaluiert werden.

Variation des Neutralliganden

Die Anbindung von Liganden an Übergangsmetalle hat man nach Vorstellungen von Dewar-Chatt-Duncanson als Synergie von σ -Hin- und π -Rückbindung zu verstehen (Schema 16).^[52a, 52b, 52c] Die Koordination der Liganden an das Metallzentrum wird im Wesentlichen durch die drei Wechselwirkungen bestimmt: a) σ -Hinbindung vom Ligand zum Metallzentrum in ein σ -symmetrisches d-Orbital (im Fall von Alkenen wird die Hinbindung durch das besetzte π -

Orbital gewährleistet), b) π -Rückbindung vom Metall in ein π^* -Orbital des Liganden und c) elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Liganden und dem Metallrumpf. Die Beiträge setzen sich additiv zusammen und können je nach Art der Liganden oder Metallzentren variieren. Quantenmechanische Untersuchungen von Frenking *et al.* zeigten zudem, dass bei den späten Übergangsmetallen der Gruppe 9 der Beitrag der π -Rückbindung den maßgeblichen Teil zur gesamten Stabilisierungsenergie beiträgt und die Hinbindung eine eher untergeordnete Rolle spielt.^[53] Die Hin- und Rückbindung sind synergetische Effekte und verstärken sich gegenseitig, d. h. wenn mehr Elektronendichte vom Liganden zum Metall doniert wird, konzentriert sich am Metallrumpf mehr Ladung, was die Tendenz erhöht, diese wieder durch eine Rückbindung an den Liganden abzugeben.

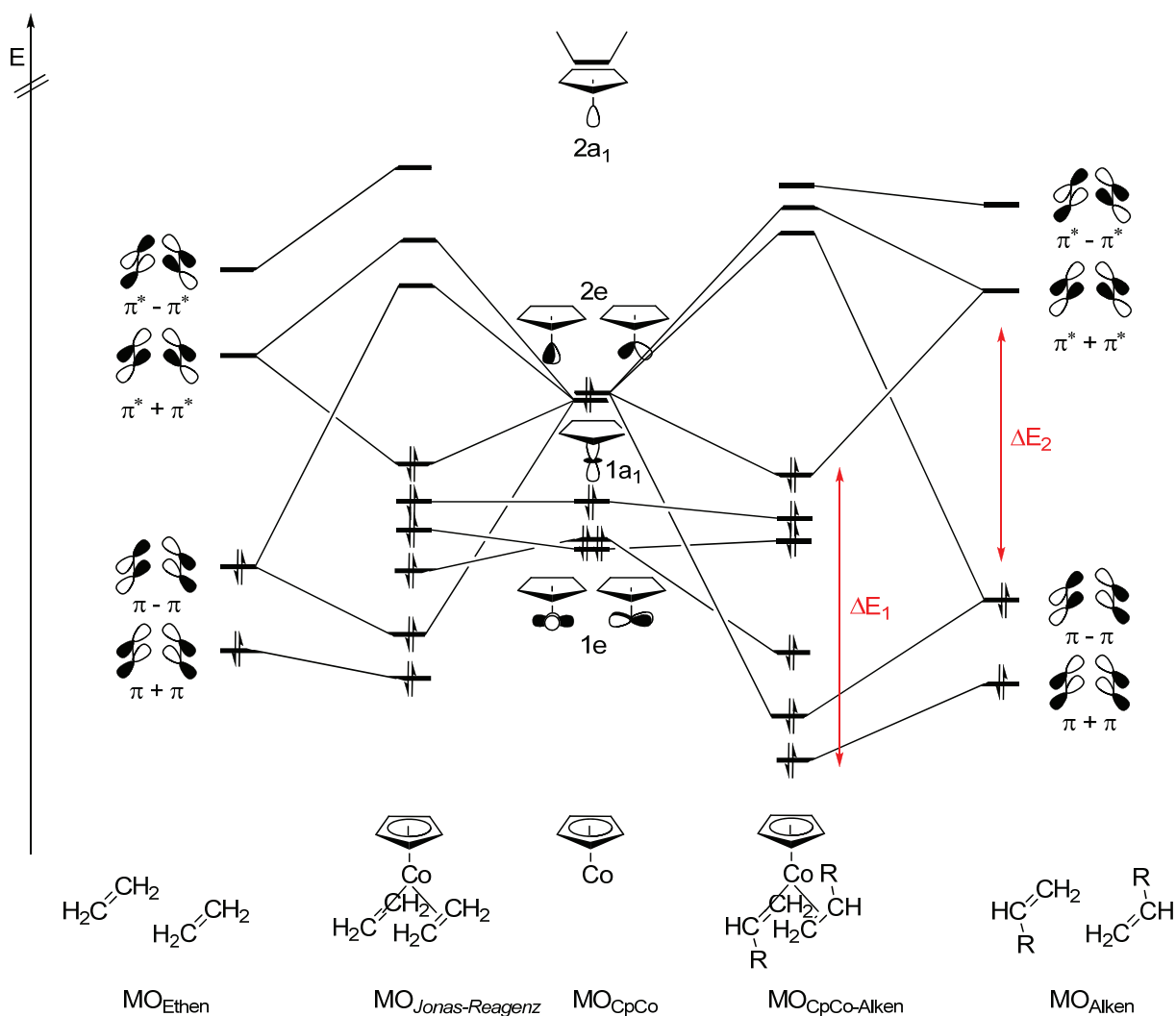
Schema 16. Die drei verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Metall-Ligand-Bindungen am Beispiel der Cobalt-Ethen-Bindung.



In der Reihe von bekannten Neutralliganden sind die Alkene besonders interessant, denn die Moderation der Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen kann durch simple Substitutionen

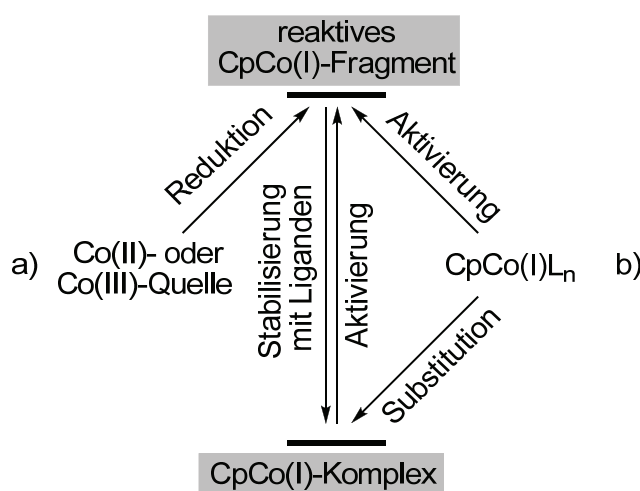
am Grundkörper gesteuert werden.^[54] Es ist leicht vorstellbar, dass diese Modifizierungen an der Doppelbindung zu unterschiedlichen Energien und Energiedifferenzen der π - und π^* -Orbitale führen, die wiederum die Energien der resultierenden Molekülorbitale beeinflussen (Schema 17). Die roten Pfeile skizzieren die Änderungen der energetischen Lagen der Molekülorbitale, welche durch Substitutionen an der Doppelbindung hervorgerufen werden könnten. Die Vielfalt an Strukturen und die Möglichkeit zur Feineinstellung der Donor-/Akzeptoreigenschaften von Alkenen ist dabei eine wichtige Triebkraft für das andauernde Interesse an der Verwendung von ungesättigten Systemen in katalytischen Fragestellungen.

Schema 17. Darstellung der MO-Diagramme von $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ (**13**)^[55] und eines theoretischen CpCo-Komplexes $[\text{CpCo}(\text{RHC}=\text{CH}_2)_2]$. Die roten Pfeile illustrieren die möglichen energetischen Veränderungen, die bei der Koordination von substituierten Alkenen im Vergleich zu **13** entstehen können.



Für die Darstellung der CpCo(I)-Alken-Komplexe lässt sich eine Reihe von Reaktionen finden, die bildlich in Schema 18 wiedergegeben sind. Diese Reaktionen können in zwei grundsätzliche Synthesestrategien zusammengefasst werden: a) die Reduktion von Cobalt(II)- oder Cobalt(III)-Salzen in Gegenwart von stabilisierenden Neutralliganden oder b) die Substitutionen von Neutralliganden mit oder ohne Aktivierung.

Schema 18. Allgemeines Schema zur Stabilisierung von CpCo(I)-Komplexen.



Im Rahmen dieser Arbeit sollten mit den in Schema 18 dargestellten Synthesestrategien neue Co(I)-Alken-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Da die Darstellungen der Co(I)-Alken-Komplexe bislang nur auf einige ausgewählte Beispiele limitiert sind, waren neue Synthesewege oder Vorläuferverbindungen gefordert, die einen breiteren Zugang zu den gewünschten Komplexen bieten. Nach Herstellung und Charakterisierung der neuen Co(I)-Alken-Komplexe sollten diese dann in katalytischen Reaktionen umgesetzt sowie hinsichtlich Reaktivität und Stabilität miteinander verglichen werden.

Variation des Metallzentrums

Obwohl man aus der gesamten Gruppe 9 Übergangsmetall-Alken-Komplexe kennt, die Aktivität in [2+2+2]-Cycloadditionen zeigen, ist die Struktur dieser Komplexe innerhalb der Gruppe sehr unterschiedlich. Während Cobalt vorwiegend als $18e^-$ -Komplex eingesetzt wird, sind die häufig verwendeten Rh(I)- und Ir(I)-Präkatalysatoren sowohl koordinativ als auch elektronisch ungesättigt und entsprechen der allgemeinen Form $[M(\text{Alken})_x\text{Cl}]_2$ (mit $x = 1$ oder 2). Die μ -chlorido-verbrückten Dimere des Cobalts sind bisher nicht bekannt und die

Aktivität von bereits isolierten $18e^-$ -Komplexen des Rhodiums und Iridiums in $[2+2+2]$ -Cycloadditionen unzureichend untersucht. Es fehlen daher experimentelle Befunde, die ein zusammenhängendes Bild von Struktur und katalytischer Aktivität der Gruppe 9-Übergangsmetallkomplexe geben. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es daher, diese Lücke zu schließen. Dazu mussten die $[YM-L_2]$ -Komplexe von Cobalt, Rhodium sowie Iridium mit identischer Ligandensphäre synthetisiert und sowohl die Stabilitäten als auch die Reaktivitäten in $[2+2+2]$ -Cycloadditionsreaktionen miteinander verglichen werden. Um eine allgemeine Kenntnis zur Reaktivität der Gruppe 9-Metall-Komplexe zu erhalten, waren neben der katalytischen Anwendung in Cyclotrimerisierungen auch andere Additionsreaktionen zu untersuchen.

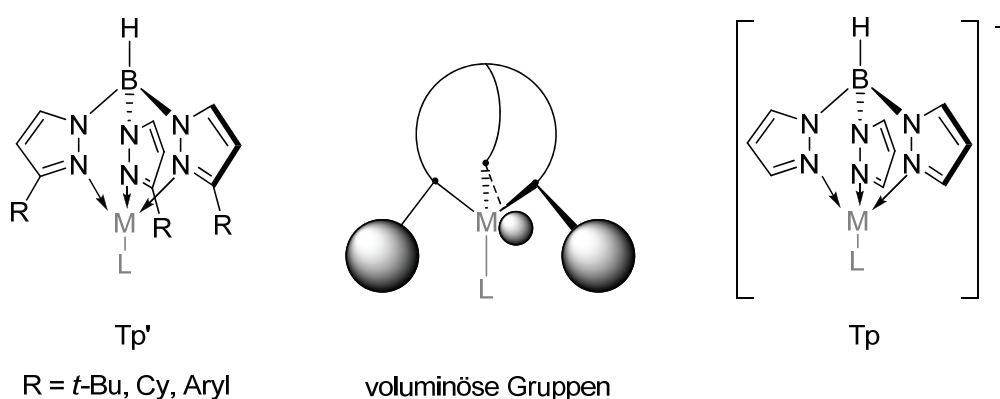
4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchungen und Reaktionen mit dem Tp-Steuerliganden

4.1.1 Vorbetrachtungen

Die von Trofimenko erstmals hergestellten Skorpionate repräsentieren eine besondere Klasse von Ligandensystemen.^[56a, 56b] Wie bereits erwähnt, komplexieren die anionischen Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden (Tp) wie die Cp-Anionen mit sechs Elektronen ein Übergangsmetall, nur sind die Tp-Liganden elektronenreicher im Vergleich zum Cp-Anion. Aus bereits isolierten TpM-Komplexen (mit M = Zn, Co) ist bekannt, dass durch den spezifischen Aufbau der Skorpionate eine tetraedrische Koordination der Metallzentren erzwungen wird.^[57] Wenn der Tp-Ligand mit sterisch voluminösen Gruppen (Tp') substituiert ist, können aus Tp'Co(II)-Vorläuferverbindungen durch Reduktion auch Tp'Co(I)-Komplexen erhalten werden. Weiterhin ermöglichen die sperrigen Substituenten die Koordination von nur einem einzigen Neutralliganden. Im Katalysezyklus (Schema 15) wird im Initialschritt der Präkatalysator durch Energiezufuhr in Form von Licht oder Wärme in die aktive Spezies überführt und tritt somit in den Cyclus ein.^[34]

Schema 20. Darstellung von YM-L-Komplexen mit den Tp'- und Tp-Anionen als Steuerligand.



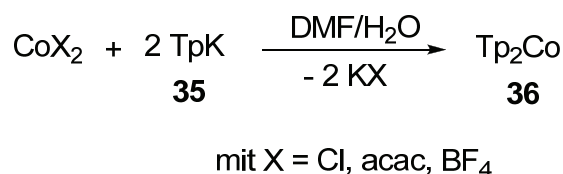
Bei Cobalt(I)-Komplexen mit dem Cp-Anion als Steuerligand stehen dann zwei Koordinationsstellen zur Komplexierung der Alkine zur Verfügung, während die Tp'Co-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Gruppen nur noch eine freie Koordinationsstelle besitzen. Es blieb daher die Frage offen, ob TpCo(I)-Alken-Komplexe mit unsubstituierten

Tp-Liganden (ohne voluminöse Gruppen) überhaupt darstellbar sind und dann in der [2+2+2]-Cycloaddition katalytisch wirken können. Der allgemeine Aufbau solcher bereits isolierten Skorpionat-Komplexe ist in Schema 20 gezeigt. Die Reaktivitäten solcher TpCo-Alken-Komplexe sind bisher in [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen nicht untersucht worden.

4.1.2 Umsetzungen von Cobalt(II)-Salzen mit TpK

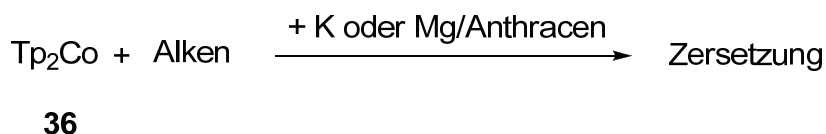
Zuerst sollten solche TpCo-Verbindungen synthetisiert werden, die als Vorläuferverbindungen in anschließenden Reaktionen zu TpCo-Alken-Komplexen umgesetzt werden können. Ein bekannter Zugang zu entsprechenden Tp'Co(I)-Komplexen ist die Umsetzung von Co(II)-Salzen mit zwei Äquivalenten Tp'K (**35**). Diese cobaltocenanalogen Verbindungen werden nach der von Jonas und Mitarbeitern beschriebenen Methode von Alkalimetallen in Gegenwart von Alkenen reduziert.^[58a, 58b] Die Umsetzung von verschiedenen Co(II)-Salzen mit zwei Äquivalenten von **35** (Schema 21) führte (wie in der Literatur für Tp'M-Komplexe beschrieben) in hohen Ausbeuten zu dem luftstabilen Cobaltocen-Analogen **36**.

Schema 21. Bildung von **36** aus Cobalt(II)-Salzen.



In der anschließenden Reduktion sollte aus **36** ein Tp-Anion durch verschiedene Reduktionsmittel und in Gegenwart von Alkenen abgespalten werden (Schema 22).

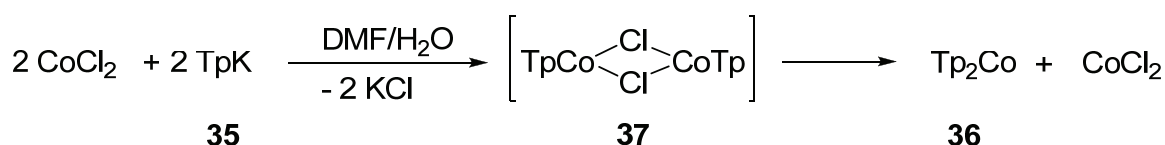
Schema 22. Umsetzungen von **36** mit Alkenen unter reduktiven Reaktionsbedingungen.



Die versuchten Reduktionen von **36** bei verschiedenen Temperaturen führten jedoch zur vollkommenen Zersetzung des Komplexes. Da die Verbindung **36** während der Reduktion zur Zersetzung neigt, sollte der dinukleare Komplex **37** hergestellt und in Gegenwart von

Alkenen reduziert werden (Schema 23).^[58a] Bei dem Versuch, diese Spezies **37** zu isolieren, konnte aus einer klaren Lösung nach einiger Zeit bei -40 °C ein blauer Niederschlag und die Bildung gelber Kristalle beobachtet werden. Diese Kristalle wurden zweifelsfrei dem paramagnetischen **36** zugeordnet. Die Ligandendisproportionierung von Verbindung **37** zu **36** verdeutlicht deren höhere thermodynamische und kinetische Stabilität.

Schema 23. Äquimolare Umsetzungen von Cobalt(II)-Salzen mit TpK.

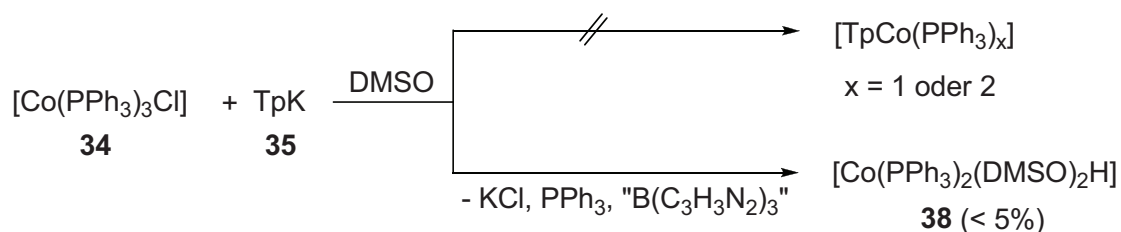


4.1.3 Synthese und Charakterisierung des Cobalthydrids [Co(PPh₃)₂(DMSO)₂H] (**38**)

4.1.3.1 Synthese von [Co(PPh₃)₂(DMSO)₂H] (**38**)

Da keine TpCo(I)-Komplexe durch Reduktion herstellbar waren, sollten diese durch eine direkte Darstellung aus geeigneten Co(I)-Quellen erhalten werden. Die Auswahl an stabilen, aber synthetisch einsetzbaren, reaktiven Co(I)-Quellen ist jedoch recht limitiert. Ein seltenes Beispiel ist der Komplex [Co(PPh₃)₃Cl] (**34**). Setzt man die Verbindung **34** mit TpK (**35**) um, so findet in überraschender Weise kein Chlorid-Tp-Austausch, sondern wie in Schema 24 beschrieben, die Bildung des Cobalthydrids **38** mit ca. 5% Ausbeute statt.^[59]

Schema 24. Bildung des Co-Hydrids **38** aus **34**.



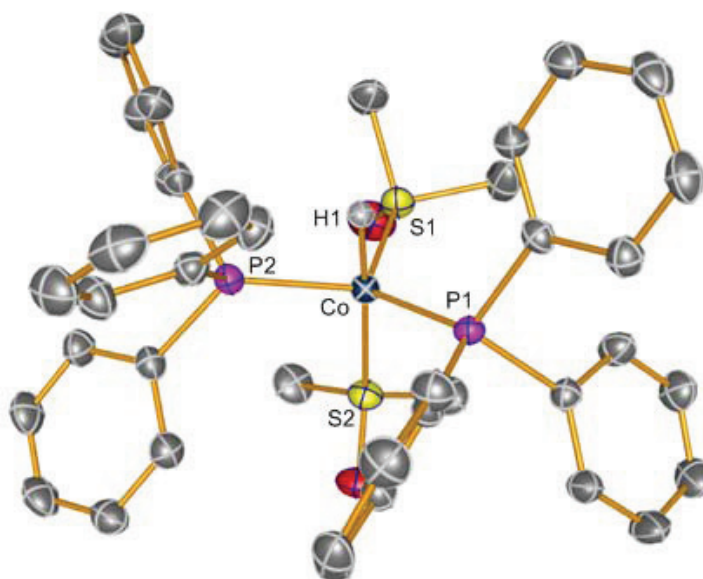
Weitere Produkte der Reaktion wurden nicht gefunden. Die Insertion des Co(I)-Zentrums in die polare H-B-Bindung wurde bereits von Gray *et al.* beschrieben, als die Umsetzung von CoCl₂ mit NaBH₄ in Gegenwart von P(OEt)₃ zu [Co(P(OEt)₃)₄H] gelang.^[60] Vermutlich ist

die Wahl des Lösungsmittels oder aber die Stärke der Co-P-Bindung entscheidend für den Reaktionspfad.

4.1.3.2 Charakterisierung von **38**

Die Verbindung **38** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $3577.88(13) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{DMSO})_2\text{H}]$ (**38**).^[59]

Schema 25. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **38** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel ($^\circ$): Co1-S1 2.1387(4), Co1-S2 2.1507(4), Co1-P1 2.1823(4), Co1-P2 2.1559(4), Co1-H1 1.41(2), S1-Co1-S2 97.289(15), S1-Co1-P2 113.785(15), S2-Co1-P2 103.285(15), S1-Co1-P1 118.569(16), S2-Co1-P1 99.515(15), P2-Co1-P1 118.725(15), S1-Co1-H1 85.2(7), S2-Co1-H1 176.8(7), P1-Co1-H1 80.9(7), P2-Co1-H1 73.8(7).



Das Cobaltzentrum in **38** ist von den Liganden in einer verzerrten trigonalen Bipyramide umgeben. Dabei liegen aufgrund der sterischen Abstoßung die großen Triphenylphosphin-Liganden in der äquatorialen Ebene. Die trigonale Basis des Koordinationspolyeders, bestehend aus den zwei PPh_3 -Molekülen und einem Me_2SO -Molekül, sind zu dem Hydrid-Atom ca. 10° geneigt, so dass die planare Anordnung um das Cobaltatom gestört wird [$\angle \text{H1-Co-P1} = 81.0(7)^\circ$, $\angle \text{H1-Co-P2} = 73.7(7)^\circ$, $\angle \text{H1-Co-S1} = 85.2(7)^\circ$]. Auch der Winkel zwischen

den axialen Atomen ($\angle \text{H1-Co-S2} = 176.8(7)^\circ$) ist etwas kleiner als der ideale Winkel von 180° . Der Abstand vom Cobaltatom zum Hydrid H1 beträgt $1.41(2) \text{ \AA}$ und liegt damit im Bereich der Summe der Kovalenzradien [$d_{\text{kov}}(\text{Co-H}) = 1.43 \text{ \AA}$].^[61] Es lassen sich in **38** zwei unterschiedliche Co-P-Abstände finden, [$d(\text{Co-P1}) = 2.1823(4) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-P2}) = 2.1559(4) \text{ \AA}$], wobei die Co-P1-Bindung signifikant länger als die Co-P2-Bindung ist. Das axial koordinierende DMSO-Molekül [$d(\text{Co-S2})$] befindet sich $2.1507(4) \text{ \AA}$ vom Cobaltzentrum entfernt, während der Co-S1-Abstand $2.1384(4) \text{ \AA}$ beträgt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionswege von $\text{Tp}'\text{Co(I)}$ -Komplexen nicht auf das Tp-Anion übertragbar sind. Die Umsetzungen mit dem unsubstituierten Tp-Anion führen zu stabilen Co(II) -Salzen, die nicht weiter reduziert werden können oder zu dem dinuklearen Komplex $[\text{TpCoCl}]_2$ (**37**), der schon bei tiefen Temperaturen der Ligandendisproportionierung unterliegt. Damit ist das Tp-Anion kein geeigneter Steuerligand für YCo(I) -Alken-Komplexe und im Folgenden werden nun die Untersuchungen zum Einfluss der Neutralliganden auf die Reaktivität von CpCo(I) -Verbindungen diskutiert.

4.2 Untersuchungen zum Einfluss der Neutralliganden auf die Stabilität und Reaktivität von Cobaltkomplexen

4.2.1 Vorbetrachtungen

Eine Vielzahl an Cobalt-Alken- und Cobalt-Alkin-Komplexen konnte mit der Entwicklung der modernen Organometallchemie beschrieben werden. Insbesondere die synthetisch wichtigen Transformationen wie die Pauson-Khand-Reaktion,^[62] Hydroformylierungen und Cycloadditionen hat man unter Verwendung solcher Komplexe als Präkatalysatoren erfolgreich realisiert. Die $18e^-$ -Cobalt(I)-Komplexe sind dabei die am häufigsten eingesetzten Präkatalysatoren für $[2+2+2]$ -Cycloadditionsreaktionen, wobei geeignete Synthesen neuer Komplexe immer noch ein breites Interesse finden und eine bis heute anhaltende Herausforderung bedeuten. Kationische Co(I)-Komplexe ohne Alkene als Additiv und einige $16e^-$ -Komplexe vermögen ebenfalls die Cyclotrimerisierungen zu katalysieren, sollen aber an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden (siehe Einleitung).^[63]

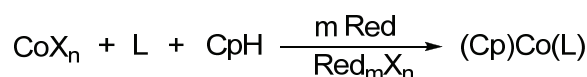
Die $18e^-$ -Präkatalysatoren des Cobalts entsprechen häufig der allgemeinen Form $[YCo-L]$ (Y = Steuerligand und L = Neutralligand). Der Steuerligand Y ist anionisch und bleibt während der gesamten Katalyse stets an der Zentraleinheit koordiniert und steuert damit die Reaktivität der aktiven Spezies (YCo). Prominente Beispiele dieser anionischen Verbindungen sind neben den Cyclopentadienyl- oder Indenyl- auch Borinato-Liganden und deren Derivate. Eingehende Untersuchungen zum Einfluss von Y wurden von Bönemann *et al.* unternommen.^[64] Der Neutralligand L stabilisiert lediglich den Rumpfkomples und muss vor der eigentlichen Katalyse thermisch oder photochemisch abgespalten werden. Je nachdem, wie stark der Neutralligand an der Zentraleinheit $[YCo]$ koordiniert, bestimmt L die erforderlichen Reaktionsbedingungen. Als Neutralliganden können Alkene, Diene, Cyclobutadiene, Phosphine, Phosphite, CO, CS₂ und eine große Anzahl weiterer fungieren. Die prominentesten und in Cyclotrimerisierungen häufig eingesetzten CpCo(I)-Komplexe sind $[CpCo(CO)_2]$ (**3**), $[CpCo(PPh_3)_2]$ (**12**) und $[CpCo(COD)]$ (**14**). Diese sind von stark koordinierenden Neutralliganden stabilisiert, die ausschließlich durch hohe Temperaturen oder durch Einstrahlung von Licht wieder abgespalten werden können.^[8b] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten reaktivere aber dennoch relativ stabile Co(I)-Präkatalysatoren synthetisiert und charakterisiert werden. In der Reihe von bekannten Neutralliganden spielen Alkene eine besondere Rolle und finden zunehmende Aufmerksamkeit nicht nur bei der Darstellung, sondern auch Moderation der Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen.^[54]

Reduktionen

Prinzipiell sind zwei Wege zur Realisierung von Co(I)-Alken-Komplexen möglich: zum einen durch die Generierung von reaktiven Co(I)-Spezies durch Reduktion und Stabilisierung mit Alken-Liganden und zum anderen durch die Substitution der Neutralliganden von CpCo(I)-Komplexen mit Alkenen (Schema 26). In dem erstgenannten Fall werden einfache Co(II)-, Co(III)-Salze in Gegenwart von Reduktionsmittel, CpH und Dienen umgesetzt.^[65]

Schema 26. Allgemeines Schema für die Bildung von CpCo(I)-Alken-Komplexen.

Allgemeines Schema für die Reduktion von Co(II)- und Co(III)-Komplexen



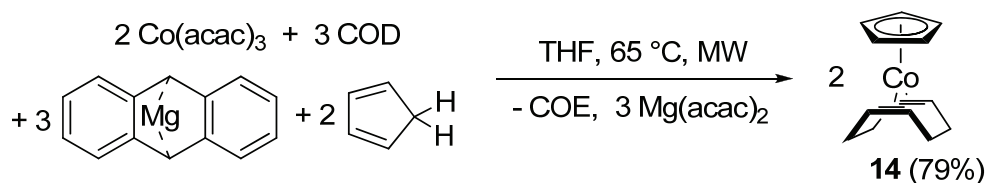
Red (n,m = 2, 3) = Al(C₂H₅)₃, Al(C₄H₉)₃, Na, K, Mg, Ca

X = Cl, Br, I, OC₂H₅, acac

L = COD, CpH, Norbornadien, Cyclohexadien

Bönnemann *et al.* konnten auf diesem Wege den Komplex [CpCo(COD)] (**14**) mit einer Ausbeute von 77% herstellen, indem Co(acac)₃ als Cobalt-Quelle und Trialkylaluminiumverbindungen als Reduktionsmittel eingesetzt wurden (Schema 26).

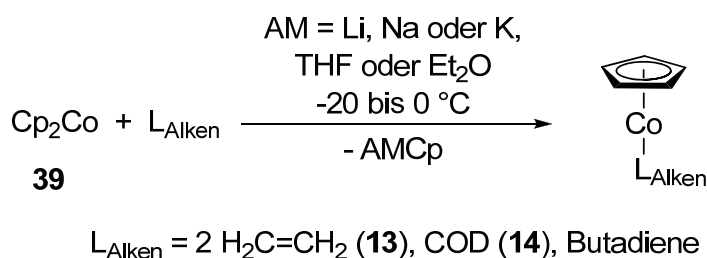
Schema 27. Spezielles Beispiel für die Bildung von [CpCo(COD)] (**14**).

Spezielles Beispiel zur Bildung von [CpCo(COD)] (**14**):

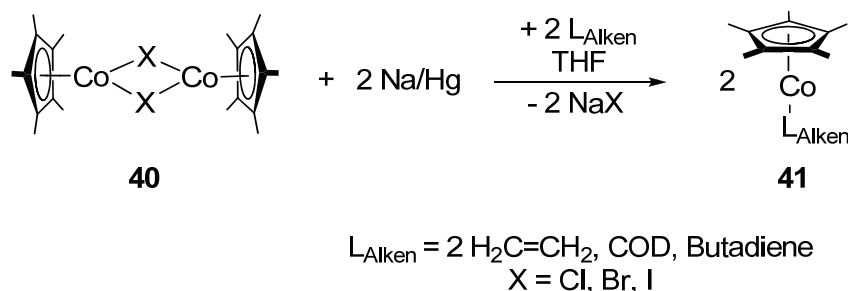
Der Umgang mit Aluminiumorganylen ist nicht unproblematisch und verlangt meist ein Arbeiten unter Inertgasatmosphäre. Aus weiteren Untersuchungen der Arbeitsgruppe aus Mülheim ging hervor, dass aktiviertes Magnesium für die Reduktionen benutzt werden kann.^[66] Neben dem Verzicht auf die pyrophoren Aluminiumverbindungen verlaufen die Reduktionen auch entscheidend effizienter. Wurden anfänglich noch einfache Co(II)-/Co(III)-

Salze reduziert, zeigten Jonas und Mitarbeiter, dass niedervalente CpCo(I)-Alken-Komplexe auch durch Reaktion aus Cobaltocen (**39**) mit elementaren Alkalimetallen in Gegenwart von Alkenen generiert werden können.^{[67],[68]} Mit diesem Protokoll wurden auf einfachem Wege und in hohen Ausbeuten (bis über 85%) CpCo-Alken-Komplexe mit unfunktionalisierten Alkenen, wie COD oder Ethen, synthetisiert. Während **12** und **14** sehr stabil sind, erwies sich der heute als *Jonas-Reagenz* bekannte Bisethenkomplex [CpCo(H₂C=CH₂)₂] (**13**) als der bisher aktivste Katalysator für [2+2+2]-Cycloadditionen und wird schon bei tiefen Temperaturen (-20 °C) aktiviert.^[17] Der limitierende Faktor für eine breite Anwendung dieser Reaktion ist die Stabilität der Alkene gegenüber den Reduktionsmitteln, weshalb sich die Methode nur auf wenige Beispiele beschränkt (Schema 28).

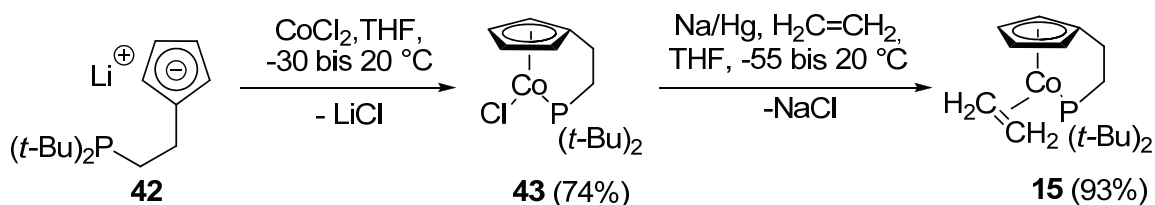
Schema 28. Allgemeines Schema für die Synthese von CpCo(I)-Alken-Komplexen unter reduzierenden Reaktionsbedingungen.



Ein weiterer Vorzug dieser Herangehensweise ist, dass durch Substitutionen am Cp-Liganden Derivate des Cobaltocens (Cp'₂Co mit Cp' = C₅H_xR_{5-x}) erhältlich waren. Darüber hinaus kann man die substituierten Cobaltocene durch Reaktion von CoCl₂ mit zwei Äquivalenten des Cp'- oder Ind-Alkalimetallsalzes erhalten und umgeht so die oftmals problematische nachfolgende Substitution am Cobaltocen-Grundkörper. Hier zeigt sich das große Potential der von Jonas vorgestellten Reaktion, denn diese Cobaltocenderivate können in der anschließenden Reduktion zu den entsprechenden Cp*Co(I)- oder IndCo-Alken-Komplexen umgesetzt werden, welche auf anderem Wege kaum oder nur in geringen Ausbeuten herstellbar sind.^[69] Ein Syntheseweg zu Cp*Co(I)-Alken-Komplexen in 30-90% Ausbeute wurde von Koelle und Mitarbeitern berichtet (Schema 29).^[70] Die Ausgangsverbindung ist eine dimere halogenverbrückte Co(II)-Spezies (**40**), die mit Natriumamalgam in Gegenwart eines Alkens reduziert werden kann. Der dinukleare Komplex **40** wird in der stöchiometrischen Reaktion von Cobalt(II)-Salzen und metallierten Cp*-Reagenzien gebildet. Obwohl die Synthese effizient und in hohen Ausbeuten verläuft, werden die Cp*Co(I)-Alken-Komplexe kaum in den Cyclootrimerisierungen eingesetzt.

Schema 29. Allgemeines Schema für die Bildung von $\text{Cp}^*\text{Co(I)}$ -Alken-Komplexen.

Durch die Synthese von **15** (Schema 30) kann ein CpCo(I) -Komplex mit gemischten Donor-Liganden erhalten werden. Ein Co(II) -Salz wird mit dem metallierten Cp-Fragment **42** zum CpCo(II) -Komplex **43** umgesetzt, welcher nach anschließender Reduktion und in Gegenwart von Ethen in hohen Ausbeuten den Komplex **15** bildet (Schema 30). Der Komplex **15** zeigt bei Cyclotrimerisierungen sogar in polaren Lösungsmitteln wie Wasser katalytische Aktivität.^[71]

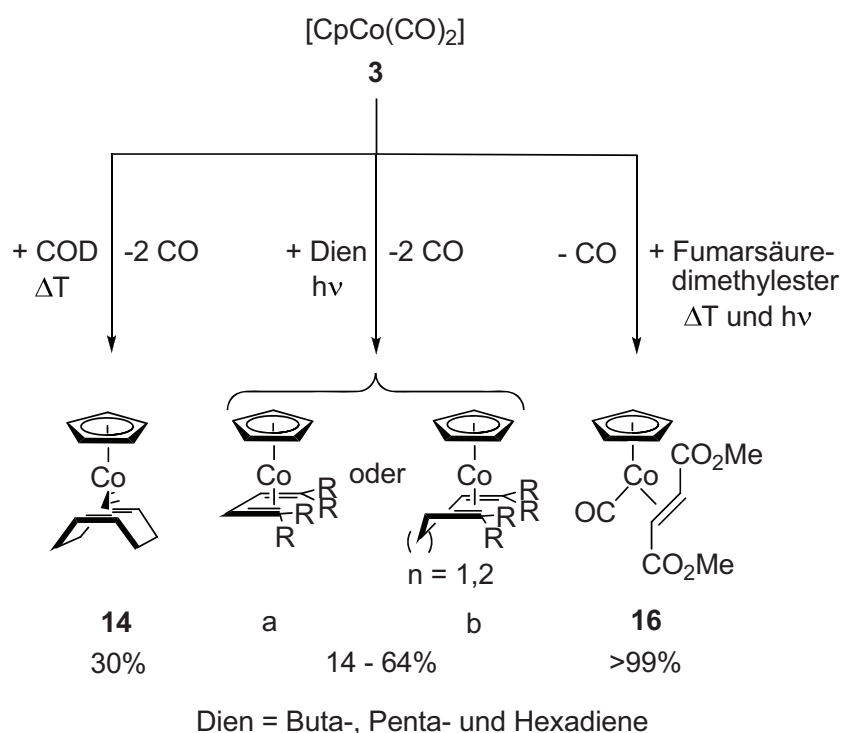
Schema 30. Synthese des Co(I) -Alken-Komplexes **15**.

Substitutionsreaktionen

Eine alternative Syntheseroute, die zu CpCo(I) -Alken-Komplexen führt, gelingt über die Substitution der Neutralliganden von entsprechenden CpCo(I) -Komplexen (Schema 31). Schon 1961 entdeckten Hagihara und Mitarbeiter, dass sich der Komplex $[\text{CpCo}(\text{COD})]$ (**14**) aus $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**) durch Erhitzen in Xylol in Gegenwart von COD bildet.^[72] $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**) ist eine sehr stabile Verbindung in Form einer öligen Flüssigkeit und kann direkt aus Dicobaltoctacarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**44**) und CpH erhalten werden.^[73a, 73b] Obwohl die CO-Liganden stark an das Cobaltzentrum koordinieren, lässt sich die Substitution mit Alkenen wie COD realisieren, da a) die Bildung und das Entweichen des freiwerdenden Kohlenstoffmonoxids die Rückreaktion inhibiert, b) trotz der erforderlichen hohen Temperaturen COD (wegen des hohen Siedepunktes) in der flüssigen Phase bleibt und c) die

Reaktion entropisch begünstigt ist. Eine schonende Alternative wurde von Vollhardt *et al.* gefunden, als die Substitution durch die Aktivierung der Co-CO-Bindung in $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**) durch Einstrahlung von sichtbarem Licht gelang.^[74] Mittels der lichtinduzierten Aktivierung konnte das Kohlenstoffmonoxid durch niedrigsiedende Alkene mit niedrigem Siedepunkt mit bis zu 64% Ausbeute substituiert werden (Beispiele a und b in Schema 31).^[75] Sogar der Austausch von nur einem CO-Liganden mit elektronarmen Alkenen ist somit möglich, wie Gandon *et al.* für die Reaktion von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**) mit einem Äquivalent Fumarsäuredimethylester in siedendem Toluol unter Einstrahlung von sichtbarem Licht zeigten, die zum luftstabilen $\text{CpCo}(\text{I})$ -Alken-Komplex **16** führte.^[19]

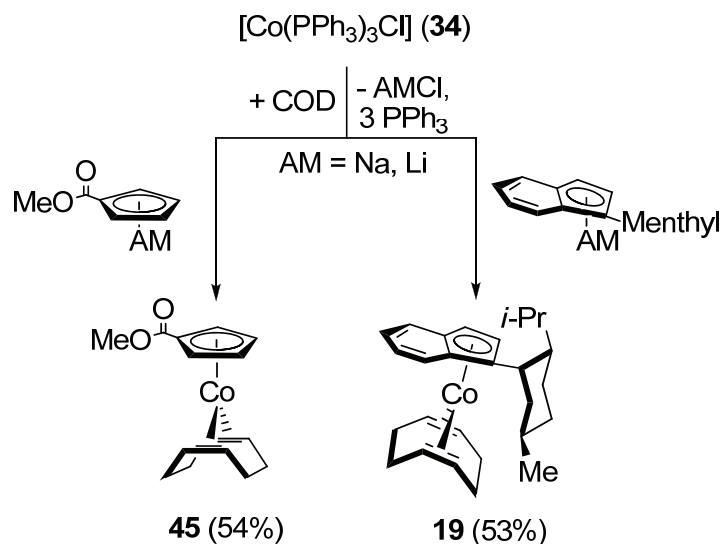
Schema 31. Synthese von $\text{CpCo}(\text{I})$ -Alken-Komplexen durch Substitutionsreaktionen.



Wie bei den Cp-Abspaltungen durch Reduktionsmittel werden die Substitutionsreaktionen durch die Stabilität der Alkene limitiert. Zudem kann der Eintrag an Energie (sowohl thermischer als auch photochemischer) die Cobaltkomplexe aktivieren und Nebenreaktionen oder gar den Zerfall der gewünschten Produkte herbeiführen, so dass die isolierbare Menge der $\text{CpCo}(\text{I})$ -Komplexe sinkt.^[76] Es sind bisher nur wenige $\text{Co}(\text{I})$ -Verbindungen bekannt, welche als mögliche Vorläuferverbindung für $\text{Co}(\text{I})$ -Alken-Komplexe ohne Eintrag von thermischer oder photochemischer Energie dienen können. Eine Verbindung, mit der solche Substitutionen bereits gelungen sind, ist $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (**34**). Die Reaktion von **34** mit funktionalisierten Cp-Fragmenten und gleichzeitiger Substitution der Triphenylphosphin-

Liganden durch COD führte zu dem Komplex **45**, wie es von Wakatsuki *et al.* demonstriert wurde.^[77] Diesem Ansatz folgend, konnten Heller *et al.* den chiralen Co(I)-Alken-Komplex **19** in moderaten Ausbeuten herstellen (Schema 32).^[78]

Schema 32. Synthese von substituierten und chiralen Co(I)-Alken-Komplexen ausgehend von $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (**34**).



Der Eintrag an photochemischer oder thermischer Energie, die für die Substitutionen benötigt wird, führt zur Zersetzung der Co(I)-Komplexe oder Nebenreaktionen, weshalb die Suche nach anderen Synthesemöglichkeiten für reaktive Co(I)-Alken-Komplexe im Vordergrund unserer Untersuchungen stand.

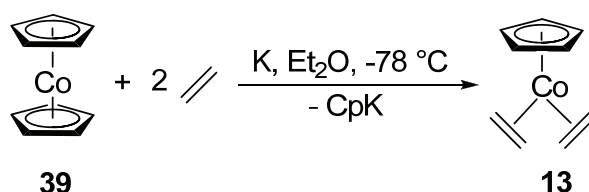
4.3 Reduktionen

4.3.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**)

Die Substitutionen der Neutralliganden sind wegen der hohen Stabilität der CpCo(I) -Komplexe (wie z. B. **3** oder **12**) und die damit einhergehenden notwendigen Reaktionsbedingungen oftmals ungeeignet, da durch Nebenreaktionen die Co(I)-Alken-Komplexe in schlechten Ausbeuten darstellbar sind. Auch ist die Aufarbeitung der anfallenden Produktgemische schwierig, so dass in der Vergangenheit einige Verbindungen nur als Öl mit ^1H - oder ^{13}C -NMR-Experimenten charakterisiert werden konnten.^[75] In der Reaktion von $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (**34**) mit CpNa und Alkenen können nur solche ungesättigten Verbindungen

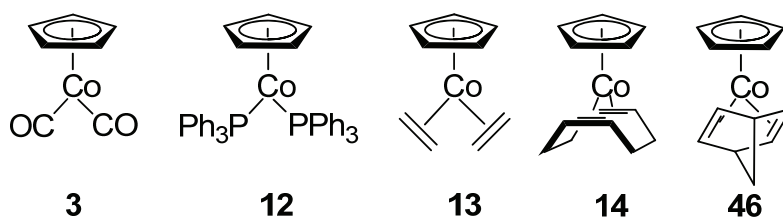
eingesetzt werden, die den PPh_3 -Liganden verdrängen können. Somit sind Reduktionen für die Generierung von reaktiven Co(I) -Alken-Komplexen prinzipiell vorzüglich geeignet. Da die Reduktionen von Co(II)/(III) -Salzen in Gegenwart des schnell dimerisierenden CpH (Bönnemann *et al.*) und die von Kölle *et al.* vorgeschlagenen Reaktionen nur auf Cp^*Co -Alken-Komplexe angewendet wurden, sollten die reduktiven Cp -Abspaltungen mit Kalium aus Cobaltocen (**39**) erneut systematisch untersucht werden (Schema 33).

Schema 33. Darstellung des CpCo(I) -bis(ethen)-Komplexes **13** nach Jonas.



Jonas *et al.* konnten, wegen der unterschiedlichen Reduktionsstabilität der Alkene, nur wenige derartige CpCo -Alken-Verbindungen isolieren (Schema 28). Seltene Beispiele dafür sind die drei in Schema 34 gezeigten Komplexe mit Ethen, Cyclooctadien und Norbornadien.

Schema 34. CpCo(I) -Komplexe mit unsubstituiertem Cp -Liganden, welche direkt aus der Reduktion von Cobaltocen hergestellt wurden.

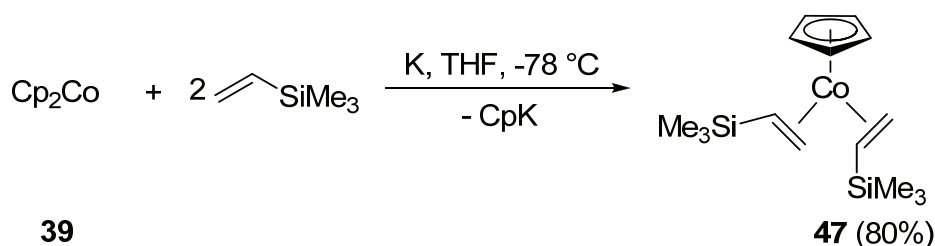


Das reaktive $[\text{CpCo}]$ -Fragment, welches während der Reduktion aus Cobaltocen entsteht, ist koordinativ und elektronisch hochgradig ungesättigt und wird durch die Koordination der Alkene stabilisiert. Aber nicht nur π -Donor-Liganden stabilisieren den Metallrumpf, auch σ -Donor-Liganden, wie die Beispiele **3** und **12** illustrieren (Schema 34).^[79]

4.3.2 Synthese

Im Rahmen der Arbeit wurden für die Stabilisierung des CpCo-Fragmentes unterschiedliche Alkene untersucht und es zeigte sich, dass in den Reduktionen von Cobaltocen (**39**) nur das elektronenreiche Trimethylvinylsilan ausreichend reduktionsstabil ist und den Komplex $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) bildet. Die Umsetzungen mit 1,5-Hexadien, 1,4-Pentadien, Trichlorvinylsilan, 2-Propenylether und 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan führten in allen Fällen zu Zersetzungen der Alkene. Arbeiten von Brookhart und Mitarbeitern wiesen auf die Reduktionsstabilität des $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3$ -Liganden hin, als die Bildung des stabilen $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**48**) aus Cp^*_2Co gelang.^[80] Die Umsetzung von **39** mit Kalium und Trimethylvinylsilan führt in hohen Ausbeuten (80%) zum Komplex **47** (Schema 35).

Schema 35. Synthese von **47** aus Cobaltocen (**39**) mit Kalium in Gegenwart von Trimethylvinylsilan.



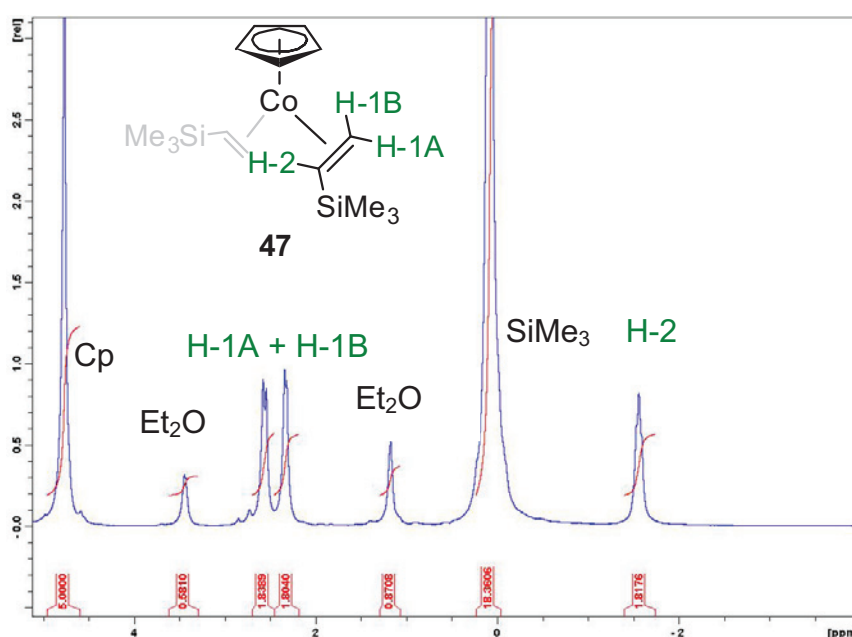
4.3.3 Charakterisierung

4.3.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von **47**

In entsprechenden NMR-Experimenten zeigten sich Hochfeldverschiebungen der olefinischen Protonen, welche in ähnlicher Weise schon von Jonas *et al.* bei den Komplexen **13**, **14** und **46** beobachtet wurden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Komplexes **47** wurden wegen der geringen Stabilität bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen (Schema 36).

Die Resonanz des Protons H-2 am Kohlenstoffatom C-2 verschiebt sich, im Vergleich zum freien Trimethylvinylsilan, dabei um 7.71 ppm auf -1.63 ppm. Die Ermittlung der Spinmultiplizitäten erwies sich bei -50 °C, wegen der breiten Resonanzen, als schwierig. Bei langsamer Erwärmung verbessert sich die Signalauflösung und neben dem Zerfall von **47** kann die H-2-Resonanz als Triplet (mit $J = 12.7$ Hz) beschrieben werden (theoretisch ist für H-2 ein doppeltes Dublett zu erwarten).

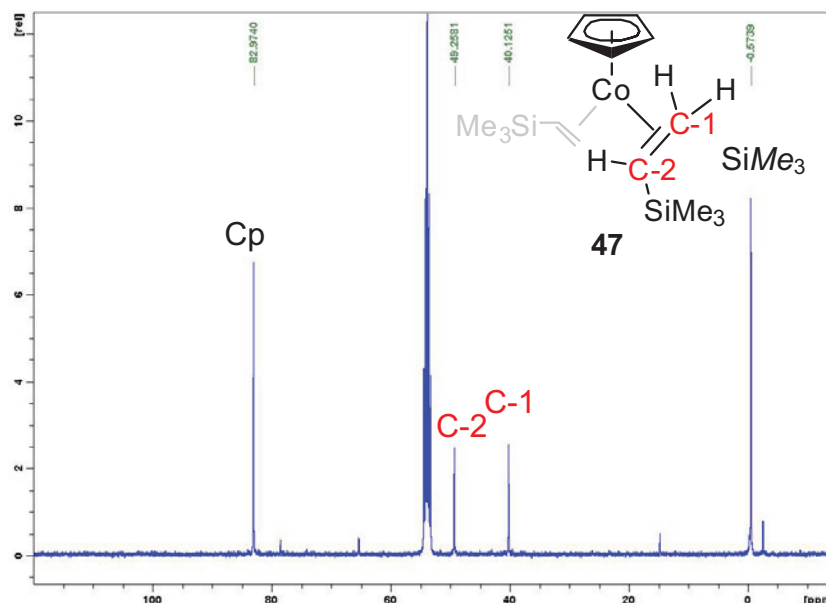
Schema 36. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) mit Spuren von Et_2O als Verunreinigung.



Die *trans*- (H-1A) und *cis*-ständigen Protonen (H-1B) haben individuelle Resonanzen (H-1A = 2.26 und H-1B = 2.49 ppm) und sind damit chemisch nicht äquivalent. Bedingt durch die Koordination des Alkens an das Cobaltzentrum verschieben sich die Protonen der Trimethylsilylgruppe nur gering zu tieferem Feld (0.07 ppm). Das Singulett bei 4.69 ppm kann dem Cp-Liganden zugeordnet werden. Im Vergleich zum freien Alken sind die Resonanzen der Kohlenstoffatome C-1 und C-2 (Schema 37) synchron um 92 ppm hochfeldverschoben (C-1 = 40.13 und C-2 = 49.25 ppm).

Die Resonanz der SiMe₃-Gruppe liegt im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei 0.94 ppm und ist im Vergleich zum freien Alken kaum zu hohem Feld verschoben. Die Verbindung **47** ist deutlich labiler als vergleichbare CpCo(I)-Alken-Komplexe.

Schema 37 ¹³C-NMR-Spektrum von [CpCo(H₂C=CHSiMe₃)₂] (**47**) mit Spuren von Et₂O als Verunreinigung.



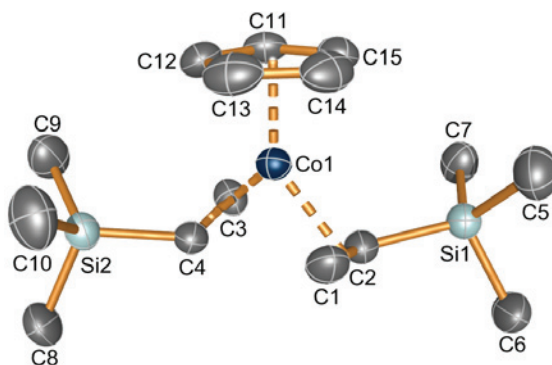
Aus Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen konnte die langsame Zersetzung von **47** beobachtet werden, wenn die Verbindung bei Temperaturen oberhalb von -30 °C aufbewahrt wird.

4.3.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von **47**

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte zusätzlich die Bildung vom Komplex **47**, welcher damit der erste röntgenkristallographisch charakterisierte CpCo(I)-Komplex mit zwei Alkenen und einem unsubstituierten Cp-Liganden ist. **47** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt 887.80(12) Å³. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül von **47**.

Schema 38. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **47** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): C1-C2 1.409(3), C1-Co1 2.0336(17), C2-Si1

1.8575(16), C2-Co1 2.0487(16), C3-C4 1.408(2), C3-Co1 2.0407(17), C4-Si2 1.8575(16), C4-Co1 2.0586(16), C5-Si1 1.861(2), C1-Co1-C4 88.75(8), C1-Co1-C3 111.34(9), C2-Co1-C3 89.35(8), C2-Co1-C4 92.57(7).



47

Die Struktur weist neben dem Cp-Liganden die an das Co(I)-Zentrum koordinierten Vinylgruppen der Alkene in einer verzerrt [$\angle \text{C1-C2-C3-C4} = -22.25(15)^\circ$] trigonal-planaren Koordination auf, bei der die beiden SiMe_3 -Gruppen in entgegengesetzte Richtungen weisen. Bei den Co-Alken-Abständen sind die der terminal unsubstituierten Kohlenstoffatome signifikant kürzer [$d(\text{Co-C1}) = 2.0336(17) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-C3}) = 2.0407(17) \text{ \AA}$] als die der substituierten [$d(\text{Co-C2}) = 2.0487(16) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-C4}) = 2.0586(16) \text{ \AA}$]. Wenn der Abstand von Cobalt zu den Bindungszentroiden der Doppelbindung [$\text{Bz1} = d(\text{C1+C2})/2$ und $\text{Bz2} = d(\text{C3+C4})/2$] bestimmt wird, ergibt sich daraus, dass sich die Bindungen signifikant unterscheiden [$d(\text{Co-Bz1}) = 1.9159(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-Bz2}) = 1.9249(3) \text{ \AA}$]. Durch die Koordination des elektronenreichen Alkens an das Co(I)-Zentrum wird der Doppelbindungscharakter des Alkens aufgehoben, was auf das Auftreten von signifikanten Rückbindungsanteilen hinweist [$d_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$,^[61] $d(\text{C1-C2}) = 1.409(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{C3-C4}) = 1.408(2) \text{ \AA}$]. Die Koordination des Alkens am Cobalt führt zu einer leicht verdrehten Anordnung, wie sie auch für $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**48**) beobachtet und wahrscheinlich durch den sterischen Anspruch der SiMe_3 -Gruppen verursacht wird [vgl. $\angle \text{C1-Co-C3} = 111.34(7)$ und $\angle \text{C2-Co-C4} = 92.57(7)$].^[81] Der Abstand von Cobalt und dem Bindungszentroiden des planaren Cp-Liganden (C11-C12-C13-C14-C15) beträgt $1.7230(2) \text{ \AA}$. Die gemittelten C-C-Abstände von C11-C15 sind im Rahmen der Standardabweichung gleich und betragen $1.400(3) \text{ \AA}$.

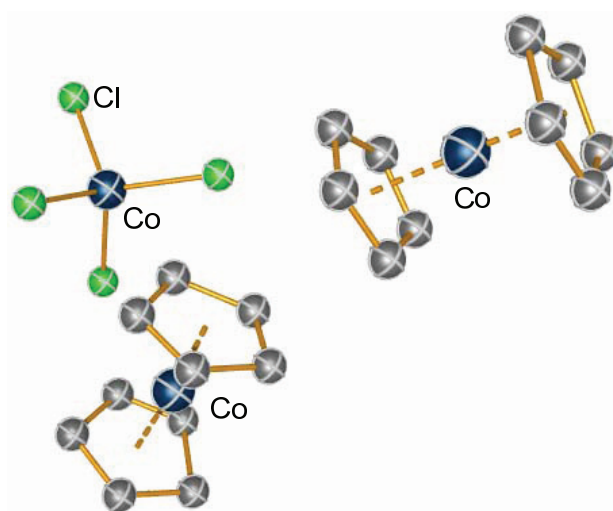
4.3.4 Reaktivität in Lösungsmitteln

Der Komplex **47** ist, wie Tieftemperatur-NMR-Experimente zeigen, sehr reaktiv und zersetzt sich schon bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieser Zerfall wurde im Folgenden in chlorierten und halogenfreien Lösungsmitteln untersucht.

4.3.4.1 Reaktion von $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) mit chlorierten Lösungsmitteln und Bildung von $[(\text{Cp}_2\text{Co})_2(\text{CoCl}_4)]$ (**49**)

Eine besondere Beobachtung hinsichtlich der Stabilität des Komplexes **47** zeigte sich während der NMR-Experimente. Nachdem der Komplex **47** längere Zeit bei Raumtemperatur in dem deuterierten Lösungsmittel CD_2Cl_2 gelagert wurde, setzten sich ein schwarzer Feststoff und grüne Kristalle ab, welche in der Röntgenkristallstrukturanalyse überraschend als **49** identifiziert wurden (Schema 39).

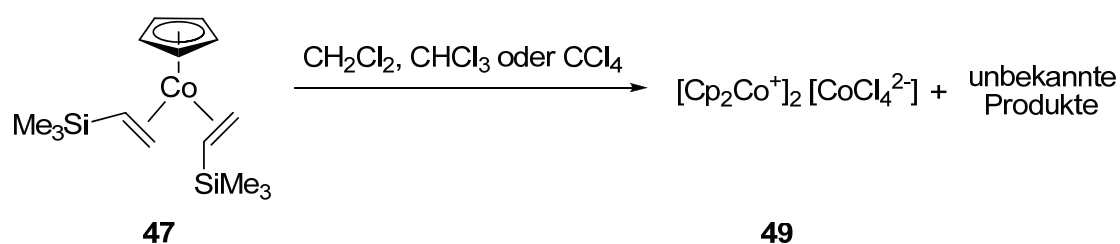
Schema 39. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **49** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.



Verbindung **49** ist das Beispiel für einen Komplex mit gemischtvalenten Cobaltatomen. Das Cobalt(II)-Zentrum ist tetraedrisch von den Chloratomen koordiniert und von zwei Cobaltoceniumionen umgeben. Nachfolgende Untersuchungen zeigten, dass sich **49** in allen gängigen chlorierten Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4) bildet. Da keine weiteren Chlorid-Quellen zur Reaktionsmischung gegeben wurden, ist davon auszugehen, dass **49** durch Insertion in eine C-Cl-Bindung des entsprechenden Lösungsmittels entsteht. Eine

solche Reaktivität ist nicht ungewöhnlich, wie ein aktuelles Beispiel von Braunstein *et al.* demonstriert.^[82] In dieser Arbeit wurde der Zerfall von $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (**34**) in CH_2Cl_2 und die Bildung von Co-Cl-Verbindungen durch C-Cl-Insertion beschrieben.

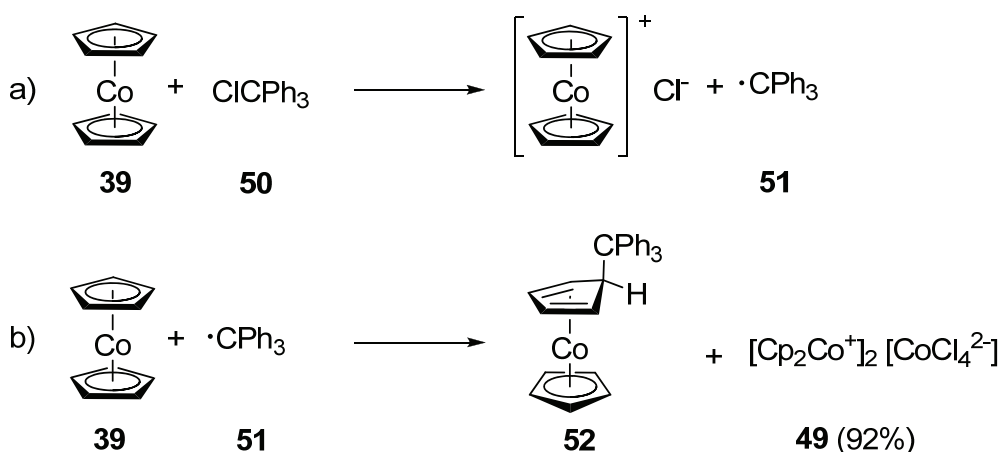
Schema 40. Reaktion von **47** in chlorierten Lösungsmitteln.



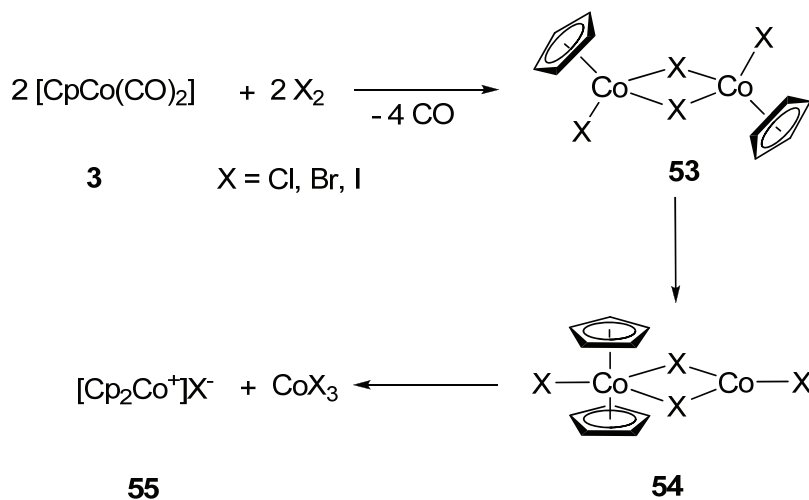
Für die Reaktion im Schema 40 ist es bisher noch nicht möglich, eine vollständige Reaktionsgleichung anzugeben, da nur das oxidierte, nicht aber das reduzierte Produkt identifiziert werden konnte. Neben dem grünen Feststoff **49** wurde stets ein schwarzer Feststoff gefunden und alle Versuche, diese Verbindungen zu trennen, führten bislang zu keinem Ergebnis. Die aus komplexen Ionen aufgebaute Verbindung **49** wurde bereits von Werner *et al.* aus Cp_2Co (**39**) bei Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen (wie Cp_2Ni) gegenüber Triphenylmethylchlorid (**50**) erhalten.^[83] Für die überraschende Zersetzung von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ in Gegenwart von Tritylchlorid (**50**) zu NiCl_2 und einem Gemisch aus 2- und 3-Triphenylmethyl(cyclopentadien) wird im Initialschritt ein Eielektronentransfer-Prozess vermutet.^[84] Die Reaktivität des Tritylchlorides (**50**) wurde dann mit Cobaltocen (**39**) untersucht. Dafür ist zu erwarten, dass Cobaltocen mit dem Tritylchlorid (**50**) zu $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{Cl}$ und einem Ph_3C -Radikal (**51**) reagiert (Schema 41, a)). In der nachfolgenden Reaktion sollte dann durch die Wechselwirkung des Radikals **51** mit einem weiteren $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ -Molekül (**39**) der $[\text{CpCo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CPh}_3)]$ -Komplex (**52**) entstehen (Schema 41, b).

Im Ergebnis zeigte sich jedoch, dass sich nicht der am Cp-Liganden substituierte Komplex **52**, sondern Verbindung **49** in 92% Ausbeute bildet. Über die Herkunft des Tetrachlorocobaltats waren sich die Autoren nicht sicher.

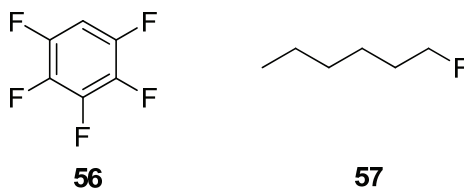
Schema 41. Vermutete Reaktionen von Tritylchlorid (**50**) und Cobaltocen (**39**) nach Werner *et al.*



In der Einelektronentransfer-Reaktion von Werner *et al.* ist es vorstellbar, dass das leicht oxidierbare Cobaltocen ($19e^-$) ein Elektron abgibt und zum Cobaltoceniumion reagiert ($18e^-$). Wenn von CpCo(I)-Alken-Komplexen (wie im Fall von **47**) ausgegangen wird, müssen zwei Einelektronentransfer-Reaktionen stattfinden, um das Cobaltocenium zu bilden. Wie sich das $[\text{CoCl}_4^{2-}]$ -Anion bildet, bleibt unklar. Die Darstellung von **49** verläuft wahrscheinlich über mehrere bisher unbekannte Intermediate. Da nur ein Cp-Ligand in **47** vorhanden ist, liegt die Vermutung nahe, dass zumindest zweikernige Intermediate eine wichtige Rolle spielen. Solche dimeren Intermediate wurden von Maitlis und Mitarbeitern bereits isoliert.^[85] In diesen Reaktionen setzten sie **3** mit gasförmigen Halogenen zu einen zweikernigen Komplex um, der in polaren Lösungsmitteln zu Disproportionierungen und Bildung von **55** neigte (Schema 42).

Schema 42. Reaktion von **3** mit Halogenen und Disproportionierung zum Cobaltoceniumsalz.

Es gibt zwar keine konkreten Hinweise darauf, dass sich **49** auf diesem Wege bildet, aber wenn der Komplex **47** in die C-Cl-Bindung der chlorierten Lösungsmittel insertiert, könnte sich so eine dinukleare Spezies wie **54** bilden, die dann zu **49** disproportioniert. Im Bezug auf die Bildung von **49** ist insgesamt festzustellen, dass der Cobaltkomplex **47** redoxaktiv ist und in chlorierten Lösungsmitteln zu **49** reagiert. Dieses interessante Verhalten führte zu der Frage, ob auch Insertionen in C-F-Bindungen möglich sind. In der Reaktion von **56** bzw. **57** mit **47** sollte die Insertionstendenz in eine sp^2 - (**56**) bzw. sp^3 - (**57**) hybridisierte Kohlenstoff-Fluor-Bindung beobachtet werden (Schema 43).

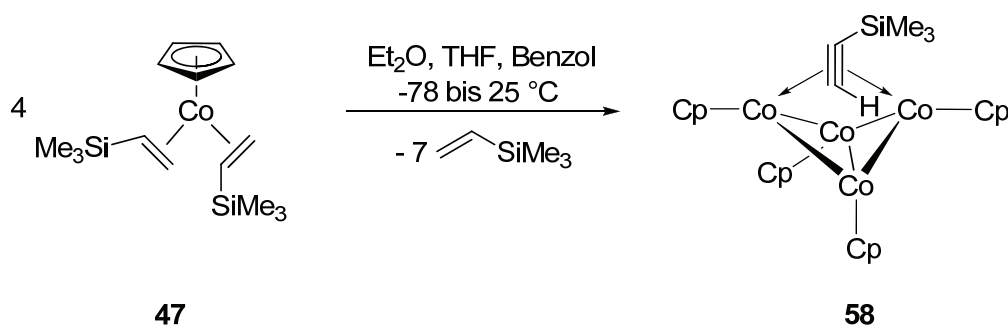
Schema 43. Fluorhaltige Substrate für eine potentielle Umsetzung mit **47** unter C-F-Aktivierung.

Die Reaktionen vom Komplex **47** mit **56** bzw. **57** zeigten keinerlei Umsetzungen. In ^{19}F -NMR-Untersuchungen konnten nur die Resonanzen der jeweiligen Edukte **56** bzw. **57** registriert werden.

4.3.4.2 Reaktivität von **47** in chlorfreien organischen Lösungsmitteln und Bildung von $[(\text{CpCo})_4(\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**58**)

Wie bereits erwähnt, neigt **47** zu Insertionen in C-Cl-Bindungen und bildet dadurch den Komplex **49**. Im Folgenden sollte nun die Reaktivität von **47** in chlorfreien organischen Lösungsmitteln untersucht werden. Wenn eine Lösung vom Komplex **47** in Et_2O auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird, kann eine Verfärbung von rot nach bräunlich/schwarz beobachtet werden. Nach weiteren 30 Minuten wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Der braun/schwarze Feststoff lässt sich in *n*-Hexan aufnehmen und bei Raumtemperatur fraktioniert kristallisieren. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der schwarzen Kristalle, bestätigte die Bildung von **58** (Schema 44).

Schema 44. Reaktion von **47** in chlorfreien organischen Lösungsmitteln.



Die Zersetzung von **47** führt demnach zu dem vierkernigen Cobaltcluster **58**. Nachdem die Synthese von **58** in Et_2O gelang, wurde die Bildung hinsichtlich des Lösungsmiteleinflusses untersucht. In allen gängigen chlorfreien organischen Lösungsmitteln ist die Bildung von **58** zu beobachten. Dieser in Schema 44 beschriebene Zerfall ist ein seltenes Beispiel einer komplexen Reaktion, bei der eine Insertion in die C-H-Bindung des Alkens erfolgt.

4.3.4.2.1. Charakterisierung von **58**

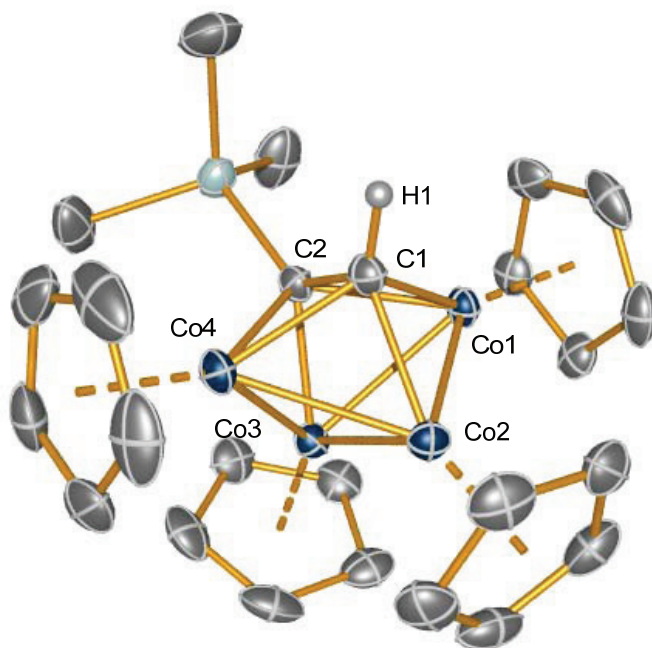
4.3.4.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von **58**

Obwohl die $[\text{CpCo}]_4$ -Einheit insgesamt symmetrisch aufgebaut ist, werden im ^1H -NMR-Experiment zwei Signale in Verhältnis 1:1 für die Cp-Liganden gefunden und die CH-Resonanzen des Alkins sind tieffeldverschoben (8.96 ppm).

4.2.4.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von **58**

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die Bildung von Verbindung **58**. Komplex **58** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $2293.83(10) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus vier Molekülen von **37**.

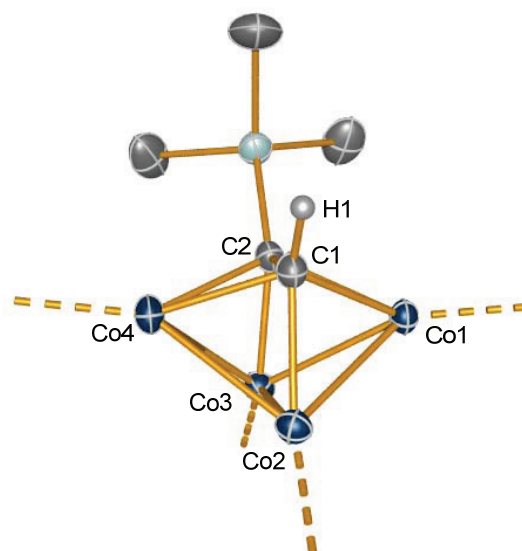
Schema 45. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **58** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: C1-C2 1.494(2), C1-H1 1.00(2), C1-Co1 1.943(2), C1-Co2 1.935(2), C1-Co4 1.937(2), C2-Co1 1.983(2), C2-Co3 1.922(2), C2-Co4 1.981(2), Co1-Co2 2.3753(3), Co1-Co3 2.3898(3), Co2-Co4 2.3746(3), Co2-Co3 2.3950(3), Co3-Co4 2.3959(3).



Die vier Cobaltatome als auch die Kohlenstoffatome des Alkins (C1 und C2) bilden einen verzerrten Oktaeder. Der Clusterkern der tetranuklearen Verbindung **58** besteht aus einer

„Butterfly-Struktur“ (Schema 46) und wird $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2$ vom Alkin verbrückt. Alternativ kann **58** nach der Wade-Mingos-Regel als *closo*-2,3-[(HC≡CSiMe₃)[CpCo]₄] bezeichnet werden.^[86a, 86b]

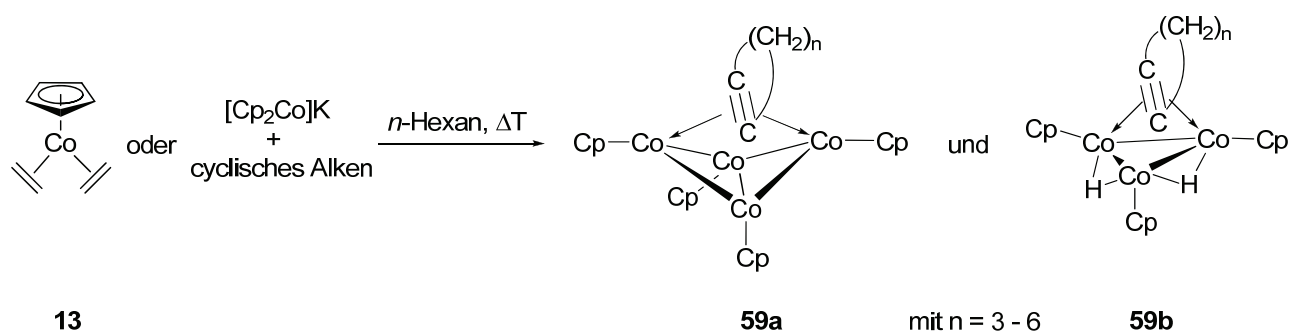
Schema 46. Darstellung des Clusterkerns von **58**.



Zwischen den Cobaltzentren Co1-Co2 sowie Co2-Co4 sind die kürzesten Co-Co-Abstände zu finden [$d(\text{Co1-Co2}) = 2.3753(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co2-Co4}) = 2.746(3) \text{ \AA}$], signifikant länger dazu ist die Co1-Co3-Bindung [$d(\text{Co1-Co3}) = 2.3898(3) \text{ \AA}$], doch die größten Bindungslängen können zwischen den Atomen Co2-Co3 und Co3-Co4 [$d(\text{Co2-Co3}) = 2.3950(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co3-Co4}) = 2.3959(3) \text{ \AA}$] bestimmt werden. Das Kohlenstoffatom C1 befindet sich äquidistant zu den benachbarten Co-Atomen Co1, Co2 sowie Co4 [$d(\text{C1-Co1}) = 1.943(2) \text{ \AA}$, $d(\text{C1-Co2}) = 1.935(2) \text{ \AA}$, $d(\text{C1-Co4}) = 1.937(2) \text{ \AA}$], dagegen sind zwei signifikant längere [$d(\text{C2-Co1}) = 1.983(2) \text{ \AA}$, $d(\text{C2-Co4}) = 1.981(2) \text{ \AA}$] und eine signifikant kürzere [$d(\text{C2-Co3}) = 1.922(2) \text{ \AA}$] Co-C2-Bindung zu finden. Aufgrund der Komplexierung kommt es zu einer Bindungsaufweitung der C-C-Dreifachbindung bis auf $1.494(2) \text{ \AA}$, was schon im Bereich einer C-C-Einfachbindung liegt [$d_{\text{kov}}(\text{C-C}) = 1.50 \text{ \AA}$, $d_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.20 \text{ \AA}$].^[61] In fester Form ist Verbindung **58** an Luft und bei Raumtemperatur lange Zeit stabil. Daher erscheint dieser Cluster im Hinblick auf katalytische Aktivität besonders interessant, da keine anaerobe Arbeitstechnik zur sicheren Handhabung erforderlich ist. Eine zum Cluster-Komplex **58** ähnliche Verbindungen (**59a**) konnten Wadepohl und Mitarbeiter bei der thermischen Reaktion von [CpCo(H₂C=CH₂)₂] (**13**) und cyclischen Alkenen (Cyclopenten, Cyclohexen

und Cyclohepten) in Ausbeuten von weniger als 1% synthetisieren.^[87] Hauptprodukt dieser Reaktion ist jedoch eine trimere Spezies **59b** (Schema 47).

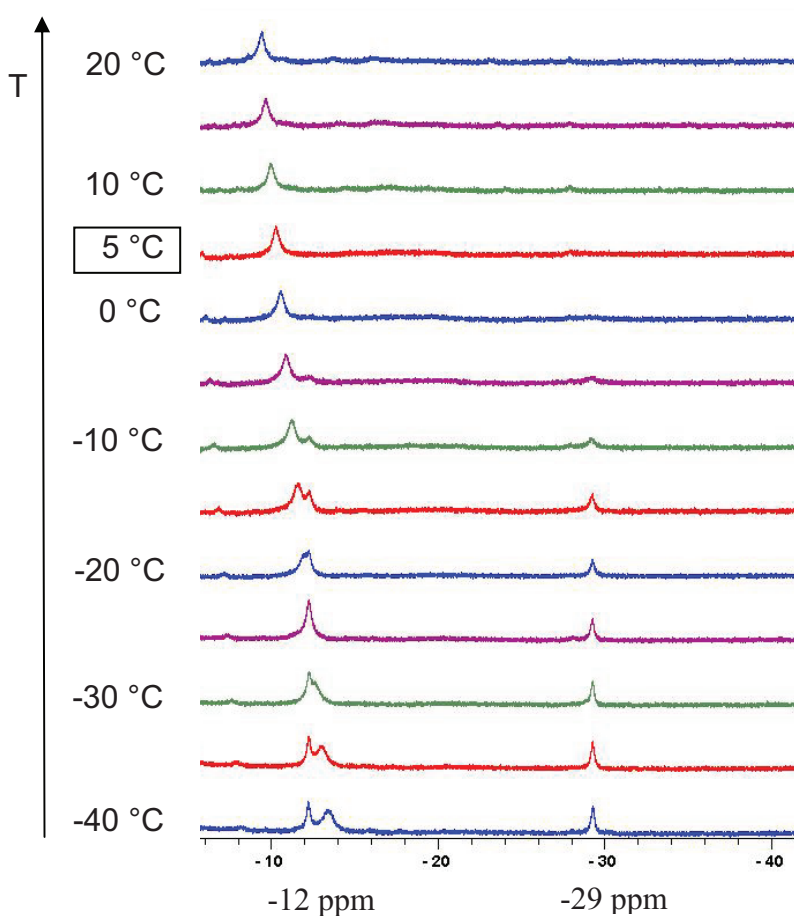
Schema 47. Thermische Reaktion von **13** oder $[\text{Cp}_2\text{Co}]K$ in Gegenwart von cyclischen Alkenen.



Bisher sind nur noch zwei weitere Beispiele mit einem $[(\text{CpCo})_4]$ -Fragment bekannt: $[(\text{CpCo})_4(\mu_4\text{-1-oxo-3-cyclopentin})]$ ^[88] und $[(\text{CpCo})_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_4\text{-HBBH})]$.^[89] Damit ist **58** der erste tetramere CpCo-Cluster mit einem acyclischen terminalen Alkin, bei dem sich die strukturellen Parameter mit denen bereits publizierter Daten decken.^[90] Die Verbindungen vom Typ **59a** und **59b** können in einer komplexen Reaktion ausgehend von CpCo(I)-Alken-Verbindungen bei höheren Temperaturen durch Insertion in die vinyliche C-H-Bindung synthetisiert werden. Während bei den Umsetzungen mit cyclischen Alkenen hauptsächlich die trinukleare Verbindung **59b** entsteht, ist die Tendenz bei der Zerfallsreaktion von **47** genau umgekehrt. Dies wird durch ^1H -NMR-Experimente gestützt, denen zu entnehmen ist, dass die Resonanzen der Hydride von **59b** (bei -12 ppm und -29 ppm) mit der Bildung von **58** verschwinden (Schema 48). Bei 5 °C sind keine Resonanzen der Hydride mehr erkennbar. Während des Erwärmen von **47** bildete sich eine weitere paramagnetische Spezies (Resonanz bei -13 ppm), dessen Resonanz sich temperaturabhängig zum tiefen Feld verschiebt. Die Identität dieser zusätzlichen paramagnetischen Verbindung konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

Demnach kann angenommen werden, dass sich im Falle von **47** der tetranukleare Cluster **58** schrittweise aufbaut und die trinukleare Spezies vom Typ **59b** nur *in situ* entsteht. Der trinukleare Cluster-Komplex **59b** wurde zwar spektroskopisch identifiziert, konnte aber nicht isoliert werden. Das Auftreten der paramagnetischen Spezies bei -13 ppm verdeutlicht, dass die Reaktivitäten von Co(I)-Alken-Verbindungen in Lösung von komplexer Natur sind und gegenwärtig noch nicht vollständig verstanden werden.

Schema 48. Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren beim Zerfall von $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) und Bildung von **58**.



Aus den experimentellen Befunden ist zu entnehmen, dass das CpCo(I) -Fragment in die C-H-Bindung des Neutralliganden inseriert. Die Insertionsreaktionen konnten nicht in katalytischen Reaktionen wie Hydrierung/ Dehydrierung genutzt werden und wurden lediglich bei der Bildung der Cluster-Komplexe beobachtet. Für ein Beispiel einer agostischen Wechselwirkung von Cobalt und Wasserstoff fanden Brookhart *et al.* experimentelle Beweise.^[91] Zwar sind die Cp^*Co -Komplexe im Vergleich zu CpCo -Verbindungen stabiler aber in den Untersuchungen von Brookhart *et al.* wurde ein schneller Austausch der Vinylprotonen von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ und dem vermuteten Intermediat

[Cp*Co(H₂C=CH)(μ-H)(H₂C=CH₂)] bei tiefen Temperaturen beobachtet. Sie postulierten, dass es durch agostische Wechselwirkungen zu dynamischen Austausch-Prozessen kommt. Später wurde vom gleichen Arbeitskreis beim Erhitzen von Cp*Co(I)-Alken-Komplexen in C₆D₆ ein Austausch der Vinylprotonen durch Deuterium beobachtet. Diese Ergebnisse waren im Einklang mit der Annahme, dass die Insertion in die C-D-Bindung über agostische Wechselwirkungen führt.^[80]

4.4 Substitutionsreaktionen

Die hohe Reaktivität von **47** führte zu der Überlegung, ob das reaktive CpCo-Fragment durch andere Alkene *via* Substitution besser stabilisiert werden kann. Die mit der Labilität einhergehende hohe Reaktivität von **47** war daher Anlass zur Untersuchung von Substitutionsreaktionen mit Alkenen. Bisher konnten, wie bereits erwähnt, Austauschreaktionen des [CpCo(CO)₂] (**3**) oder dem Jonas-Komplex [CpCo(H₂C=CH₂)₂] (**13**) mit Phosphinen und einigen Dienen realisiert werden, aber die Produkte dieser Substitutionen wurden oftmals nur als rotes Öl in niedrigen Ausbeuten erhalten. Daher sind die Komplexe **3** und **13** keine geeigneten Vorläuferverbindungen für eine effiziente Generierung von CpCo(I)-Alken-Komplexen.

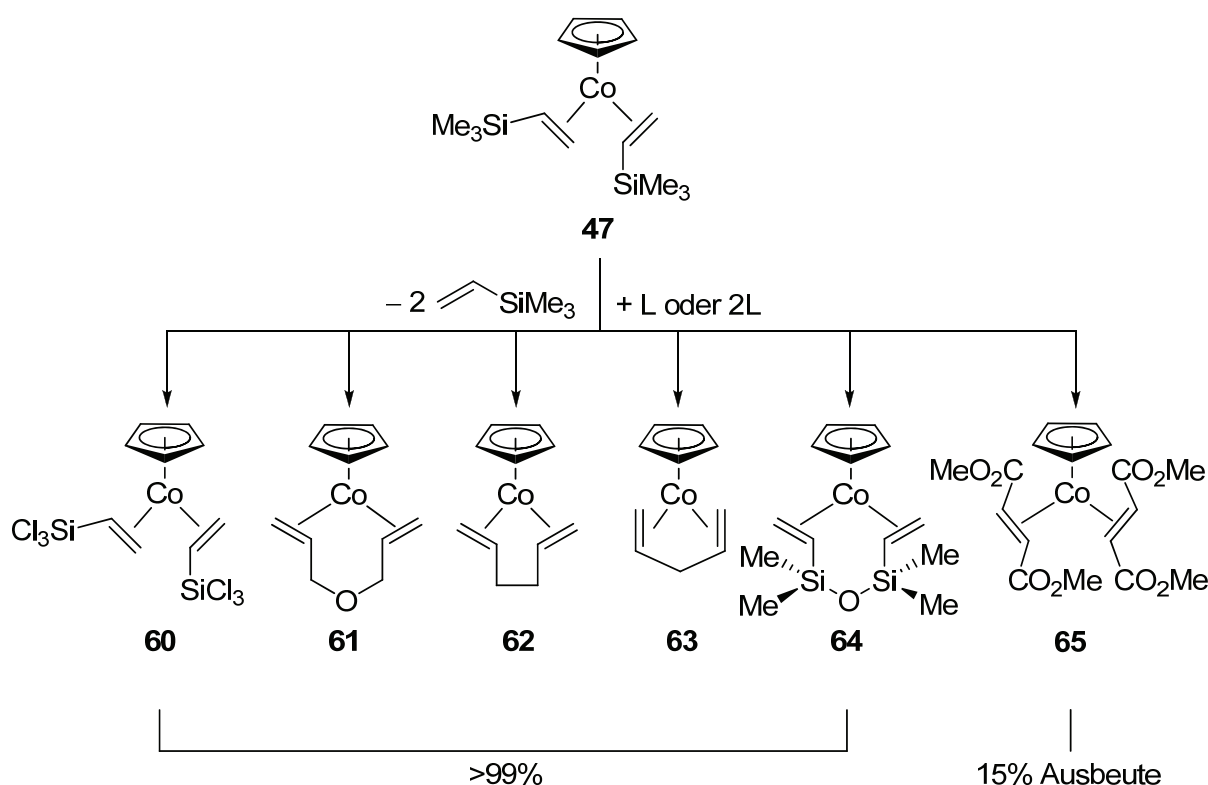
4.4.1 Synthese und Charakterisierung der Halbsandwich-Verbindungen [CpCo(Alken)₂] und [CpCo(Dien)]

4.4.1.1 Allgemeine Darstellung der Komplexe 60-65

Wenn eine Lösung vom Komplex **47** in Et₂O mit einem Überschuss eines Alkens umgesetzt wird, zeigt sich, dass **47** ein ausgezeichneter Ausgangskomplex für Reaktionen sowohl mit Mono- als auch Dienen ist. Besonders wertvoll ist diese Methode in Fällen, bei denen die Zielkomplexe nicht durch direkte Reduktion zugänglich sind (Schema 49). Aus den sehr schnell und quantitativ (mit Ausnahme von **65**, Ausbeute von 15%) verlaufenden Substitutionsreaktionen wurden die Komplexe **60-65** isoliert und mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (im Fall von **60** und **64** zusätzlich mit ²⁹Si-NMR) sowie Massenspektroskopie charakterisiert. Während die Substitutionsreaktionen mit Alkenen in guten Ausbeuten gelang, sollten auch Liganden mit schwächeren Akzeptoreigenschaften getestet werden. Es wurden des Weiteren der stickstoffhaltige Ligand *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA)

oder auch die Diketone 2,4-Pentandion und 2,5-Hexandion in den Substitutionsreaktionen untersucht, wobei jedoch keine weiteren Co(I)-Komplexe isoliert werden konnten. Eine mögliche Erklärung dieser Ergebnisse ist, dass die σ -Hinbindung der Liganden wahrscheinlich zu schwach und die π -Rückbindungsfähigkeit stark vermindert bzw. nicht vorhanden (TMEDA) ist.

Schema 49. Substitutionsreaktionen von **47** mit Alkenen und Dienen.



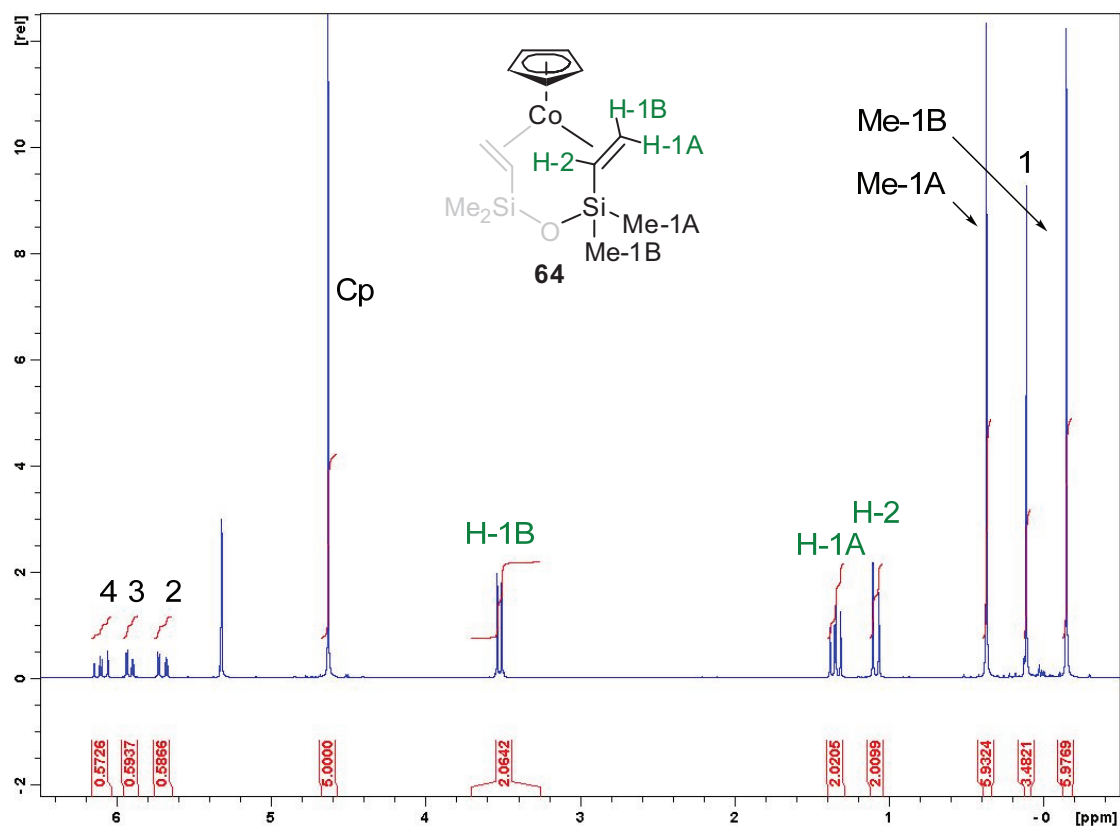
4.4.1.2 Charakterisierungen der CpCo(I)-Alken-Komplexe 60-65

4.4.1.2.1 Spektroskopische Eigenschaften der Komplexe 60-65

Da sich nur die chemischen Verschiebungen der vinyliischen Protonen oder die der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome, im Vergleich zum freien Alken, signifikant ändern, werden im Folgenden auch nur diese Resonanzen diskutiert. In den NMR-Experimenten der Komplexe **60-65** konnten, wie vorher schon bei **47** beschrieben, Hochfeldverschiebungen beobachtet werden, wobei sich dabei sowohl die Resonanzen der ^1H - als auch der ^{13}C -Kerne in den Bereich für Alkylverbindungen verschieben. Ein Beispiel ist in dem ^1H -NMR-Spektrum von **64** dargestellt (Schema 50). Die mit Zahlen 1-4

gekennzeichneten Resonanzen können dem freien und Me-1A, Me-1B, H-1A, H-1B und H-2 dem koordinierten Alken in **64** zugeordnet werden.

Schema 50. ^1H -NMR-Resonanzen des Komplexes **64** und des freien Alkens.



Im Komplex **64** sind die Methylgruppen Me-1A und Me-1B chemisch nicht mehr äquivalent. Die gleiche Beobachtung kann für die CH_2 -Gruppen in **62** und **63** gemacht werden, hierbei zeigen die Protonen der CH_2 -Gruppen jeweils individuelle Resonanzen. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Alkene fest an das Co-Zentrum koordinieren und die Beweglichkeit des Molekülgerüsts gehemmt ist. Die NMR-Untersuchungen belegen weiterhin, dass durch die Koordination der silylgruppenenthaltenden Alkene in den Komplexen **47** und **60** die Resonanzen der Protonen H-2 am weitesten hochfeldverschoben sind ($\Delta\delta = 7.7$ ppm). In allen Komplexen sind Hochfeldverschiebungen der Kohlenstoffatome C-1 und C-2 im Bereich von 75 bis 107 ppm zu finden. In Tabelle 3 sind die Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffatome (H-1A, H1B, H-2, C-1 und C-2) der Komplexe **47** und **60-65** im Zusammenhang dargestellt.

Schema 51. Modell eines CpCo-Alken-Komplexes mit Zuordnungen der diskutierten Resonanzen. H-1A, H-1B und H-2 benennen dabei die Vinyl-Protonen, C-1 und C-2 die Kohlenstoffatome der Doppelbindung und R den Rest des Alkens.

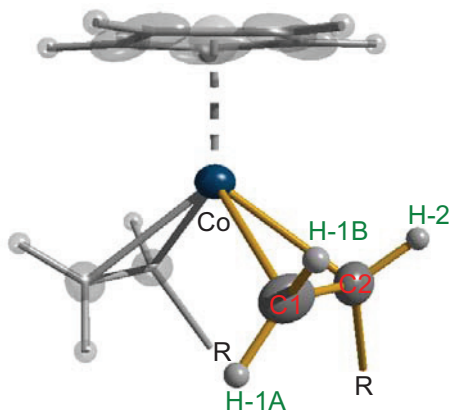


Tabelle 3. Zusammenstellung von ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen der CpCo(I)-Alken-Komplexe **47** und **60-65** (siehe Abschnitt 5.5.1) sowie der relativen Hochfeldverschiebungen im Vergleich zu den freien Alkenen ($\Delta\delta = \delta_{\text{freies Alken}} - \delta_{\text{Komplex}}$).

| Komplex | ^1H | δ [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] | ^{13}C | δ [ppm] | $\Delta\delta$ [ppm] |
|-----------|--------------|----------------|----------------------|-----------------|----------------|----------------------|
| 47 | H-2 | -1.63 | 7.71 | C-1 | 40.1 | 92.4 |
| | H-1B | 2.26 | 3.56 | C-2 | 49.3 | 92.6 |
| | H-1A | 2.49 | 3.09 | | | |
| 60 | H-2 | -1.50 | 7.75 | C-1 | 41.4 | 98.2 |
| | H-1B | 2.17 | 3.96 | C-2 | 46.2 | 85.4 |
| | H-1A | 2.61 | 3.77 | | | |
| 61 | H-2 | 3.08 | 2.96 | C-1 | 32.9 | 83.5 |
| | H-1B | 2.85 | 2.34 | C-2 | 42.4 | 93.1 |
| | H-1A | 0.64 | 4.68 | | | |
| 62 | H-2 | 3.83 | 2.07 | C-1 | 39.4 | 75.5 |
| | H-1B | 2.17 | 2.93 | C-2 | 63.9 | 75.5 |
| | H-1A | 0.85 | 4.31 | | | |

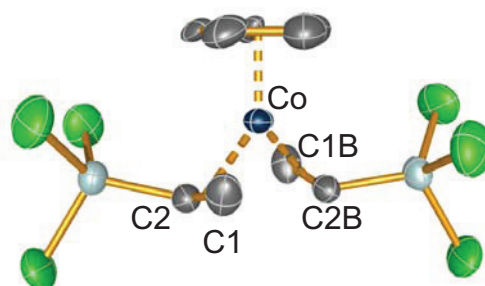
| Komplex | ¹ H | δ [ppm] | Δδ [ppm] | ¹³ C | δ [ppm] | Δδ [ppm] |
|-----------|----------------|---------|----------|-----------------|---------|----------|
| 63 | H-2 | 2.96 | 2.75 | C-1 | 17.2 | 98.3 |
| | H-1B | 1.58 | 3.33 | C-2 | 28.8 | 107.9 |
| | H-1A | 0.16 | 4.75 | | | |
| 64 | H-2 | 1.08 | 5.09 | C-1 | 44.8 | 94.4 |
| | H-1B | 3.51 | 2.45 | C-2 | 29.4 | 101.9 |
| | H-1A | 1.34 | 4.43 | | | |
| 65 | H-2 | 2.07 | 4.68 | | | |
| | H-1B | - | - | | | |
| | H-1A | 4.73 | 2.02 | | | |

Eine eindeutige Korrelation zwischen den ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Hochfeldverschiebungen und den Stabilitäten der Komplexe **47** und **60-65** konnte nicht hergestellt werden. Von den Komplexen **60-62** und **65** wurden geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert. Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen sind seltene bzw. unbekannte und interessante Beispiele für CpCo(I)-Alken-Komplexe mit funktionalisierten Alkenen bzw. nichtkonjugierten Dienen.

4.4.1.2.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von **60**

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die Bildung von Verbindung **60**. Komplex **60** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt 1672.86(17) Å³. Die beobachteten NMR-Spektren (**47**, **60-65**) deuten auf eine hohe Symmetrie der Verbindungen hin, die im festen Zustand auch für den Komplex **60** beobachtet werden kann, welcher eine C₂-Symmetrie aufweist. In der asymmetrischen Einheit ist **60** mit nur einem Trichlorvinylsilan-Liganden zu finden.

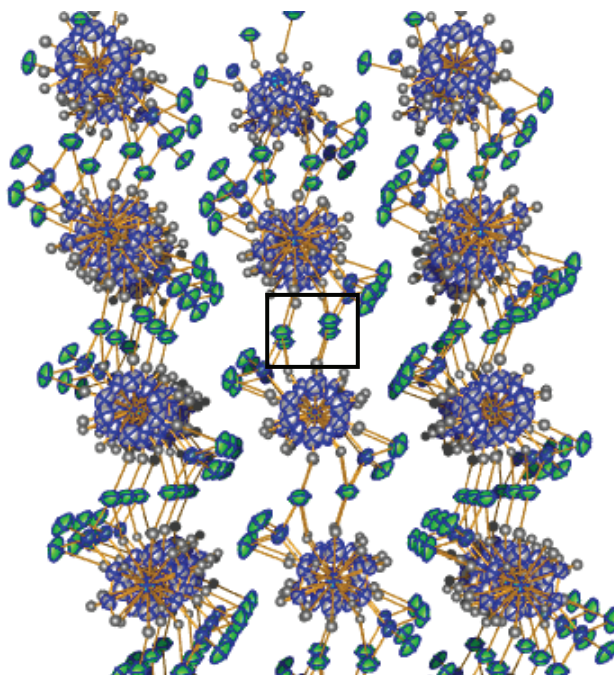
Schema 52. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **60** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel ($^\circ$): C1-C2 1.379(5), C1-Co 2.027(4), C2-Co 2.0030(2), C1-Co-C2B 89.41(15), C2-Co-C1B 90.48(12), C1-C2-C1B-C2B -26.15(3).



60

Das Kobaltzentrum in **60** ist von einer verzerrt trigonal-planaren Koordination des Cp-Liganden und den beiden Neutralliganden umgeben. Der sterische Anspruch der Trichlorsilylgruppen bedingt eine Abweichung von der Coplanarität der Kohlenstoffatome C1, C2, C1A sowie C1B [$\angle \text{C1-C2-C2B-C1B} = -26.1(3)^\circ$] und dass die beiden SiCl_3 -Gruppen in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die Co-Alken-Abstände sind annähernd gleich und liegen im Bereich der Standardabweichungen [$d(\text{Co-C1}) = 2.027(4) \text{ \AA}$, $d(\text{Co-C2}) = 2.030(2) \text{ \AA}$]. Wenn der Abstand zwischen Kobalt und dem Bindungszentroiden der Doppelbindung [$\text{Bz1} = d(\text{C1+C2})/2$] bestimmt wird, ergibt sich daraus ein Bindungsabstand von $d(\text{Co-Bz1}) = 1.9074(4) \text{ \AA}$. Die Doppelbindungsaufweitung in **60** bewirkt einen C1-C2-Abstand von 1.379 \AA . Das zweite Alken koordiniert im gleichen Abstand und mit identischen Bindungslängen bzw. -aufweitungen.

Schema 53. Darstellung von **60** entlang der *b*-Achse (0 1 0).

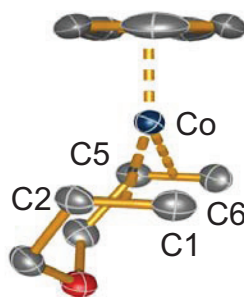


Im Kristall befinden sich die Moleküle von **60** entlang der *a*- (1 0 0) und *b*-Achse (0 1 0) in gleicher Ausrichtung, entlang der *c*-Achse (0 0 1) hingegen sind die Moleküle um 180° gedreht und mit dem Chloratom C11 zum Proton H6 eines benachbarten Cp-Liganden hin ausgerichtet [$d(\text{C11-H6}) = 2.6529(13) \text{ \AA}$] (Schema 53).

4.4.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von **61**

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die Bildung von Verbindung **61**. Komplex **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $958.45(7) \text{ \AA}^3$.

Schema 54. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **61** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel ($^\circ$): C1-C2 1.396(3), C1-Co 2.0177(17), C2-Co 2.0316(16), C5-C6 1.397(8), C5-Co 2.0216(17), C6-Co 2.0157(17), Cp-Co 1.7186(2), C1-C2-C5-C6 -1.1(2).



61

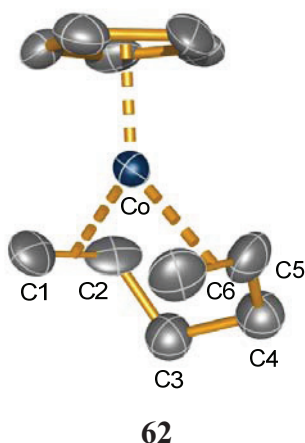
Die Anordnung der Cp- und Neutralliganden um das Cobaltzentrum in **61** ist trigonal-planar. Die Verbindung **61** ist nahezu coplanar [$\angle \text{C1-C2-C5-C6} = -1.1(2)^\circ$]. Bei den Co-Alken-Abständen sind die der terminal unsubstituierten Kohlenstoffatome signifikant kürzer [$d(\text{Co-C1}) = 2.0177(17) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-C6}) = 2.0157(17) \text{ \AA}$] als die der substituierten [$d(\text{Co-C2}) = 2.0316(16) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-C5}) = 2.0261(17) \text{ \AA}$]. Wenn der Abstand vom Cobalt zu den Bindungszentroiden der Doppelbindung [$\text{Bz1} = d(\text{C1-C2})/2$ und $\text{Bz2} = d(\text{C5-C6})/2$] bestimmt wird, ergibt sich daraus, dass die Bindungen sich signifikant unterscheiden [$d(\text{Co-Bz1}) = 1.9005(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-Bz2}) = 1.8965(2) \text{ \AA}$]. Durch die Rückbindung von d-Elektronen des Cobalts in die π^* -Orbitale des Diens werden die Doppelbindungen aufgeweitet [$d(\text{C1-C2}) = 1.396(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{C5-C6}) = 1.397(3) \text{ \AA}$]. Der Abstand zwischen dem Cobaltatom und dem Bindungszentroiden des planaren Cp-Liganden (C7-C8-C9-C10-C11) beträgt $1.7186(2) \text{ \AA}$.

4.4.1.2.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von **62**

Der Komplex **62** wurde bereits von Vollhardt und Mitarbeitern in einer photoinduzierten Umsetzung von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**) in Gegenwart von 1,5-Hexadien (in 42%) realisiert. Wegen der erforderlichen Reaktionsbedingungen konnte das Produkt dabei allerdings nur durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen charakterisiert und als rotes Öl beschrieben werden.^[75] Die Substitutionsreaktion von **47** mit 1,5-Hexadien zeigt, dass der Komplex **62** ein roter Feststoff ist und in der Raumgruppe Pn mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Hierbei wird ein Vorteil des hochreaktiven **47** eindrucksvoll demonstriert, da die Substi-

tutionen bei 0 °C oder tieferen Temperaturen durchgeführt werden können und die sonst auftretenden Nebenreaktionen vermieden werden. Das Produkt entsteht somit auch nicht mehr als rotes Öl, da der Ligandenaustausch quantitativ verläuft und die Aufarbeitung unproblematisch ist. Das Zellvolumen beträgt 469.20(8) Å³. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül von **62**.

Schema 55. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **62** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): C1-C2 1.388(8), C1-Co 2.001(5), C2-Co 2.013(4), C5-C6 1.409(8), C5-Co 2.019(4), C6-Co 2.039(5), C1-Co-C5 97.4(2), C2-Co-C6 106.6(2), C1-C2-C5-C6 -10.1(7), Cp-Co 1.705(4).

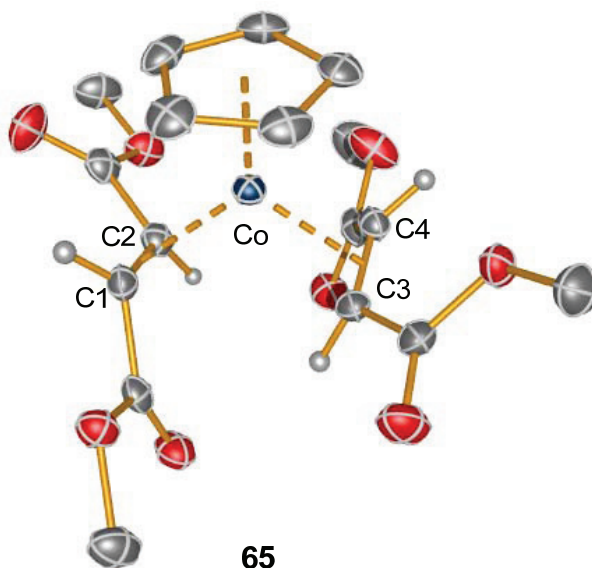


In **62** ist das Cobaltzentrum verzerrt trigonal-planar von den Liganden (Cp und dem 1,5-Hexadien) umgeben. Die Abweichung von der Coplanarität der Kohlenstoffatome C1, C2, C5 sowie C6 in **62** beträgt: [\angle C1-C2-C5-C6 = -10.1(7)°]. Die Co-Alken-Abstände sind annähernd gleich und liegen im Bereich der Standardabweichungen [$d(\text{Co-C1}) = 2.001(5)$ Å, $d(\text{Co-C2}) = 2.013(4)$ Å, $d(\text{Co-C5}) = 2.019(4)$ Å und $d(\text{Co-C6}) = 2.039(5)$ Å]. Die Abstände der Doppelbindungen zum Cobalt [$\text{Bz1} = d(\text{C1-C2})/2$ und $\text{Bz2} = d(\text{C5-C6})/2$] betragen $d(\text{Co-Bz1}) = 1.903(4)$ Å und $d(\text{Co-Bz2}) = 1.883(6)$ Å. Die Kohlenstoffatome C3 und C4 findet man im Kristall fehlgeordnet. Durch die Rückbindung von d-Elektronen des Cobalts in die π^* -Orbitale des 1,6-Hexadiens werden die Doppelbindungen aufgeweitet [$d(\text{C1-C2}) = 1.388(8)$ Å und $d(\text{C5-C6}) = 1.409(2)$ Å]. Der Abstand zwischen Cobalt und dem Bindungszentroiden des planaren Cp-Liganden (C7-C8-C9-C10-C11) beträgt 1.705(4) Å.

4.4.1.2.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von **65**

Verbindung **65** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist damit isotyp zu **61**. Das Zellvolumen beträgt $1170.10(11) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül von **65**.

Schema 56. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **65** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel ($^\circ$): C1-C2 1.401(2), C1-Co 2.0514(15), C2-Co 2.0480(16), C3-C4 1.406(2), C3-Co 2.0513(15), C4-Co 2.0662(15), Cp-Co 1.7192(2), C2-Co-C3 95.10(6), C1-Co-C4 118.55(6).



Das Cobaltzentrum in **65** ist von einer verzerrt trigonal-planaren Koordination des Cp-Liganden und den beiden Neutralliganden umgeben. Der sterische Anspruch der Estergruppen bedingt eine Abweichung von der Coplanarität der C1-, C2-, C3- und C4-Kohlenstoffatome [$\angle \text{C1-C2-C3-C4} = 27.6(1)^\circ$]. Die Co-Alken-Abstände sind annähernd gleich und liegen im Bereich der Standardabweichungen [$d(\text{Co-C1}) = 2.0514(15) \text{ \AA}$, $d(\text{Co-C2}) = 2.0480(16) \text{ \AA}$, $d(\text{Co-C3}) = 2.0513(16) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-C4}) = 2.0662(15) \text{ \AA}$]. Wenn der Abstand vom Cobalt zu den Bindungszentroiden der Doppelbindung [$\text{Bz1} = d(\text{C1-C2})/2$ und $\text{Bz2} = d(\text{C3-C4})/2$] bestimmt wird, ergibt sich daraus, dass sich die Bindungen signifikant unterscheiden [$d(\text{Co-Bz1}) = 1.9264(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-Bz2}) = 1.9351(2) \text{ \AA}$]. Durch die Rückbindung von d-Elektronen des Cobalts in die π^* -Orbitale der Alkene wird die Doppelbindungen aufgeweitet [$d(\text{C1-C2}) = 1.401(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{C3-C4}) = 1.406(2) \text{ \AA}$]. Der Abstand zwischen Cobalt und dem Bindungszentroiden (C5-C6-C7-C8-C9) des planaren Cp-Liganden beträgt $1.7192(2) \text{ \AA}$.

4.4.1.2.6 Zusammenfassung und Vergleich der strukturellen Daten von **47**, **60**, **61**, **62** und **65**

Die Komplexe **47**, **60** und **65** zeigen aufgrund der sterisch anspruchsvollen Gruppen generell eine höhere Verzerrung als die Komplexe **61** und **64** [Abweichung von der Planarität: **47** [$\angle \text{C1-C2-C3-C4} = -22.25(15)^\circ$], **60** ($\angle \text{C1-C2-C1A-C2A} = 26.2(4)^\circ$, **61** ($\angle \text{C1-C2-C5-C6} = -1.17(15)^\circ$, **62** ($\angle \text{C1-C2-C5-C6} = 10.1(5)^\circ$ und **65** ($\angle \text{C1-C2-C3-C4} = 27.6(1)^\circ$]. Lediglich Komplex **61** besitzt eine nahezu perfekt coplanare Anordnung der koordinierten Doppelbindungen des Diens. Die bereits bei Komplex **47** angesprochene Doppelbindungsaufweitung wird in allen Co(I)-Komplexen beobachtet [$d_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$;^[61] **47**: $d(\text{C1-C2}) = 1.409(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{C3-C4}) = 1.408(2) \text{ \AA}$; **60**: $d(\text{C1-C2}) = 1.379(5)$; **61**: $d(\text{C1-C2}) = 1.396(3)$, $d(\text{C5-C6}) = 1.397(3)$; **62**: $d(\text{C1-C2}) = 1.387(8)$, $d(\text{C5-C6}) = 1.409(4) \text{ \AA}$ und **65**: $d(\text{C1-C2}) = 1.401(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{C3-C4}) = 1.406(2) \text{ \AA}$]. Die Komplexe **47** und **60**, welche von den elektronenreichen bzw. -armen silylgruppensubstituierten Alkenen koordiniert sind, zeigen signifikante Unterschiede in den C-C-Bindungsaufweitungen der Neutralliganden auf. Diese durch die Koordination hervorgerufenen Verlängerungen der Doppelbindungen sind in den Komplexen **61**, **62** und **65** sehr ähnlich und liegen im Bereich der Standardabweichungen. Intermolekulare Wechselwirkungen konnten nur beim Komplex **60** beobachtet werden. Die Komplexe sind verglichen mit dem Komplex [CpCo(COD)] (**14**) generell empfindlicher gegenüber Luft, können aber mittels normaler Schlenktechnik sicher gehandhabt werden. Die silylgruppenenthaltenden Komplexe **47** und **60** sollte man bei tiefen Temperaturen lagern, während die Komplexe **61** und **62** bei Raumtemperatur und unter inerten Bedingungen stabil sind. Eine Ausnahme stellt der Komplex **65** dar, welcher in kristalliner Form über mehrere Wochen an Luft stabil ist. Dazu wurden Einkristalle von **65** über mehrere Wochen an Luft gelagert und die Zersetzung mit Einkristallröntgenstrukturanalysen ständig verfolgt.

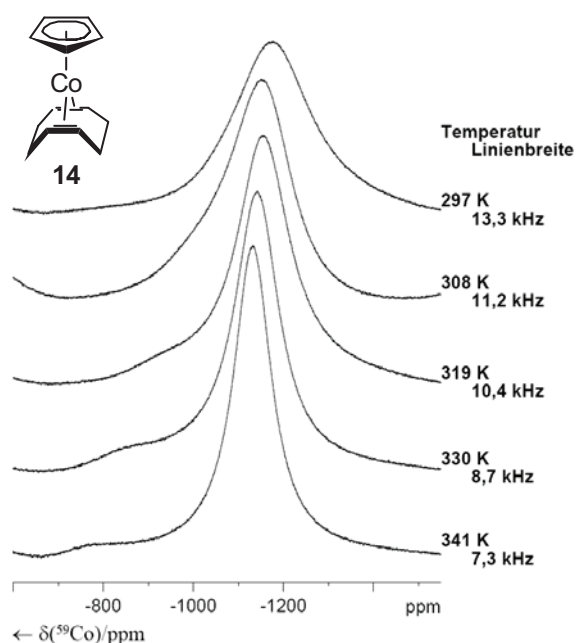
4.4.2 Bestimmung der Stabilität der CpCo(I)-Komplexe **47** und **60-65**

Aus den spektroskopischen Eigenschaften (^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren) konnte bisher kein Trend hinsichtlich der Stabilität der Komplexe **47** und **60-65** abgeleitet werden. Im Folgenden sind die Versuche beschrieben, mit deren Hilfe tiefere Einblicke und ein Verständnis der Co-Alken-Bindung von **47** und **60-65** erlangt werden sollte.

⁵⁹Co-NMR-Spektroskopie

Bönnemann *et al.* versuchten, einen Zusammenhang zwischen Reaktivität und ⁵⁹Co-NMR-Verschiebungen herzustellen. Dazu wurden die ⁵⁹Co-NMR-Resonanzen hinsichtlich der beobachteten Reaktivität der Verbindungen von entsprechenden CpCo(I)-Alken-Komplexen aufgenommen und miteinander verglichen.^[92] Cobalt ist mit der Kernspinkquantenzahl 7/2 ein Quadrupol und zeigt wegen den daraus resultierenden mehrfach entarteten Energiezuständen breite Signale im NMR. Die von uns aufgenommenen ⁵⁹Co-NMR-Spektren zeigten Resonanzen mit einer Peakbreite von mehreren kHz, so dass sich die Bestimmung der chemischen Verschiebung als äußerst schwierig gestaltete (Schema 57).

Schema 57. ⁵⁹Co-NMR-Resonanzen von [CpCo(COD)] (**14**) in Abhängigkeit von der Temperatur.

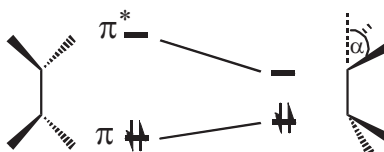


Wenn jedoch ein Vergleich zwischen chemischer Verschiebung und Reaktivität hergestellt werden soll, müssen die Daten zweifelsfrei interpretierbar sein und daher wurde von einer solchen Korrelation abgesehen.

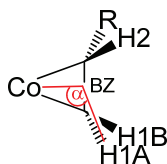
Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome C1 und C2

Eine Interpretation über die Bindungsverhältnisse in Co-Alken-Komplexen wurde von Ziegler *et al.* postuliert, indem sie den Grad der Pyramidalisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome als Maß für die Stabilität nahmen.^[93] Während der Koordination wird durch die σ -Hinbindung und π -Rückbindung die Geometrie des Alkens gestört. Diese Verzerrung äußert sich zum einen in einer C-C-Bindungsaufweitung und zum anderen in der Pyramidalisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome. Für die Koordination an das Metallzentrum ist es energetisch gewinnbringender, wenn sich die Protonen aus der Ebene „biegen“, der dazugehörige Winkel wird als α bezeichnet. Die Konsequenz ist, dass das π -Orbital energetisch angehoben und das π^* -Orbital abgesenkt wird (Schema 58). Je näher die beiden Energieniveaus liegen, desto größer wird α und damit die Stärke der M-L-Bindung.

Schema 58. Darstellung der Verzerrung eines Alkens während der Koordination.



Nachfolgend sollte der Winkel α aus den erhaltenen Einkristallröntgenstrukturanalysen der Komplexe **47**, **60-62** und **65** bestimmt werden. Für die in Tabelle 2 zusammengefassten Werte wurde der Winkel zwischen dem Proton (H1A, H1B oder H2), dem Mittelpunkt der C1-C2-Doppelbindung (Bindungszentroid BZ) und dem Cobaltatom ausgelesen (\angle H-BZ-Co). Wenn Elektronendichte in das π^* -Orbital doniert wird, sollte α von 90° abweichen.



Für diese Untersuchung können nur Molekülstrukturen ausgewertet werden, in denen die Protonen frei verfeinert und nicht in idealen Lagen gerechnet wurden. Nur die Komplexe **47**, **61** und **65** sind damit geeignet, um in diese Analyse einbezogen zu werden.

Tabelle 4. Winkel α der Komplexe **47**, **61** und **65**.

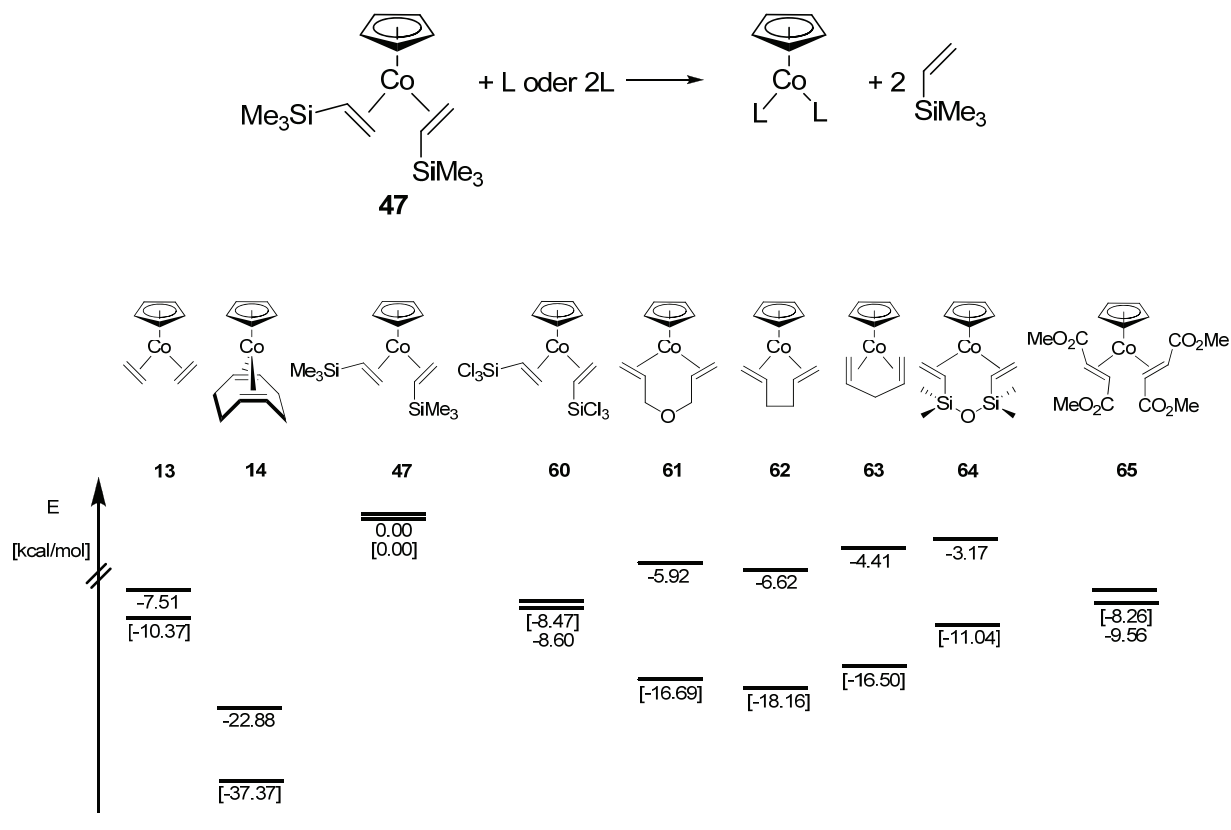
| Komplex | 47 | 61 | 65 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\angle(\text{H1A-Bz-Co})$ | 96.6(9)° | 94.6(9)° | 96.0(7)° |
| $\angle(\text{H1B-Bz-Co})$ | 96.3(3)° | 97.0(8)° | - |
| $\angle(\text{H2-Bz-Co})$ | 96.0(8)° | 100.3(8)° | 96.1(6)° |

Wie zu erkennen ist, variieren die Winkel α wenig und die unterschiedlichen beobachteten Stabilitäten (**47** zersetzt sich bei -30 °C, **61** und **65** sind bei Raumtemperatur langzeitstabil) finden sich nicht in den Winkeldifferenzen wieder.

Quantenmechanische Untersuchungen zu den relativen Stabilitäten

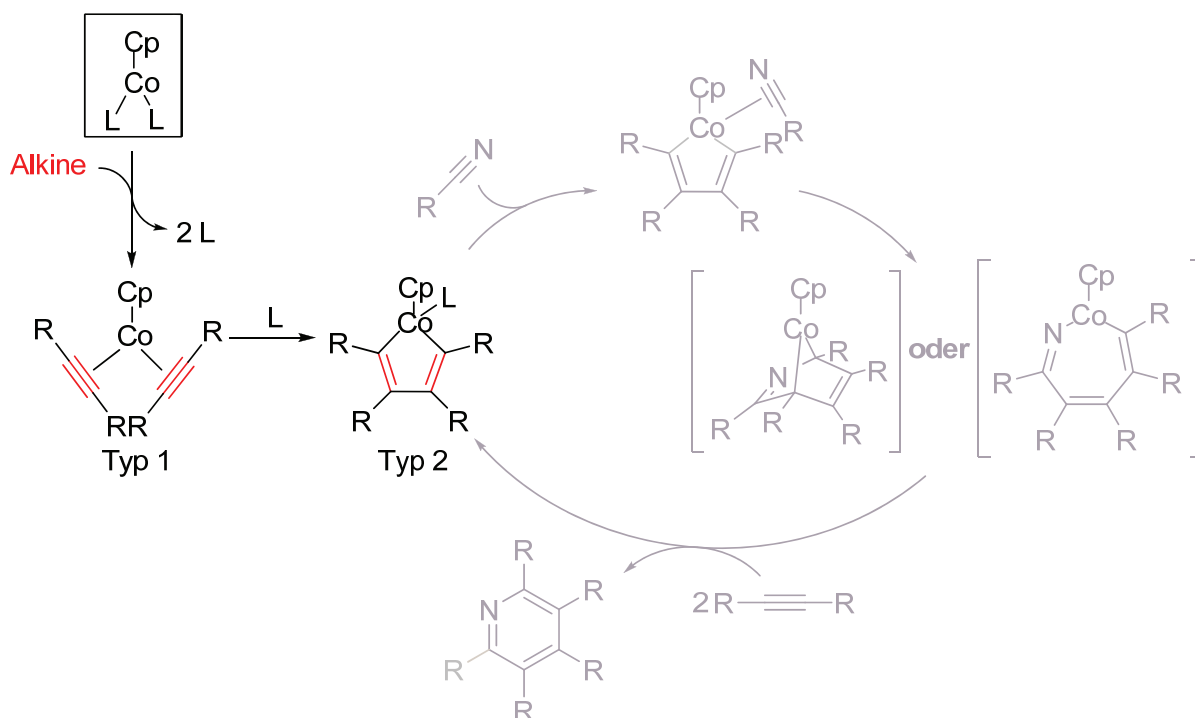
Eine Möglichkeit, die Stabilität der Komplexe **47** und **60-65**, ungeachtet von Signalbreiten oder Röntgenkristallstruktur-Datensätzen, zu bestimmen, sind quantenmechanische Untersuchungen. Um tiefere Einblicke in die Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurden die relativen energetischen Parameter der Komplexe (**13**, **14**, **47** und **60-65**) mit dem Gaussian 03 Programm und den dort implementierten Funktionen berechnet (Schema 59).^[94] Die optimierten Strukturparameter von **47**, **60**, **61**, **62** und **65** stimmen sehr gut mit denen überein, welche aus den Einkristallröntgenstrukturanalysen stammen. Die Ergebnisse belegten eindeutig, dass **47** der reaktivste Komplex aus der Serie von Co(I)-Verbindungen (**47** und **60-65**) ist. Selbst der Jonas-Komplex $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ (**13**) ist ungefähr 7.5 kcal/mol stabiler als **47** und wird damit ähnlich wie die Verbindung **60** mit dem elektronenärmeren Trichlorvinylsilan als Ligand (8.5 kcal/mol) stabilisiert. Substitutionsreaktionen mit Dienen wie COD, 1,5-Hexadien (für **62**) und Divinyldisiloxan (für **64**) sind erwartungsgemäß im Vergleich zu Alkenen wie Ethen oder den genannten Vinylsilanen entropisch begünstigt und daher zusätzlich stabilisiert. Die entropischen Beiträge zu der Freien Energie der Komplexbildung mit chelatisierenden Dienen erleichtern daher die Substitution. Mit den theoretischen Analysen lassen sich erstmals die thermodynamischen Stabilitäten abschätzen. Der Komplex **47** stellt in der Reihe der CpCo(I)-Alken-Komplexe den reaktivsten Komplex dar und eignet sich damit ideal für die Substitutionsreaktion ohne zusätzliche Aktivierung.

Schema 59. Energetische Parameter von bereits bekannten und neuen CpCo(I)-Komplexen, ΔH und ΔG (in eckigen Klammern) sind dargestellt. Der allgemeine Zusammenhang lautet: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.



4.4.3 Stöchiometrische Umsetzung von [CpCo(H₂C=CHSiMe₃)₂] (47) mit Alkinen

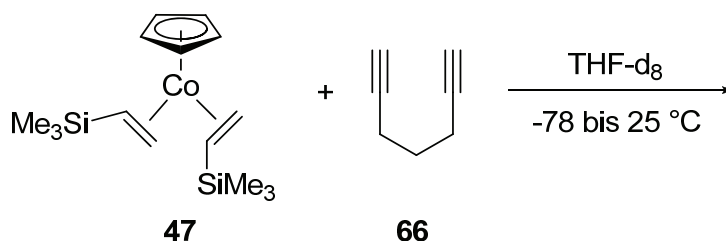
In Cyclotrimerisierungen wird der CpCo(I)-Alken-Komplex aktiviert und bildet den Rumpf-Komplex [CpCo]. Es wird angenommen, dass diese aktive Spezies zwei Alkine koordiniert und durch eine oxidative Kupplung dann den Metallacyclus formt. Nachdem Alkene erfolgreich in Austauschreaktionen getestet wurden, sollten Alkine in stöchiometrischen Mengen mit **47** umgesetzt werden. Durch kinetische Kontrolle können entweder CpCo-Alkin-Komplexe vom Typ 1 oder Metallacyclopentadiene vom Typ 2 erwartet werden (Schema 60).

Schema 60. Mögliche Produkte der Substitution von **47** mit Alkinen.

Bisher sind nur zwei Beispiele für einen Komplex des Typs 2 bekannt. Zum einen konnten Hagihara *et al.* den Metallacyclopentadien-Komplex (mit R = Ph und L = PPh₃) aus der Umsetzung von [CpCo(PPh₃)₂] (**12**)^[95] mit Diphenylacetylen in siedendem Toluol erhalten und zum anderen existiert eine Arbeit von Vollhardt und Mitarbeitern zu dieser Thematik.^[96] Die Alkine binden ähnlich wie Alkene an ein Metallfragment. Ein Alkin besitzt zwei Sätze von π/π^* -Orbitalen, die senkrecht zueinander stehen, d. h. das Alkin koordiniert mit zwei σ -Hin-/ π -Rückbindungen, wobei die Überlappung der Orbitale des zweiten Satzes sehr schwach ist. Aber diese zusätzliche σ -Hin- und π -Rückbindung verstärkt die M-L-Bindung, so dass Alkine die Alkene verdrängen können. Genau wie bei der M-Alken-Bindung kommt es zur Verzerrung der Geometrie und je nachdem wie stark diese ist, wird zwischen Metall-Alkin-Addukt oder Metallacyclopropen unterschieden (Schema 61). Demnach können Alkine als 2- oder 4-Elektronen-Donorliganden koordinieren.^[97]

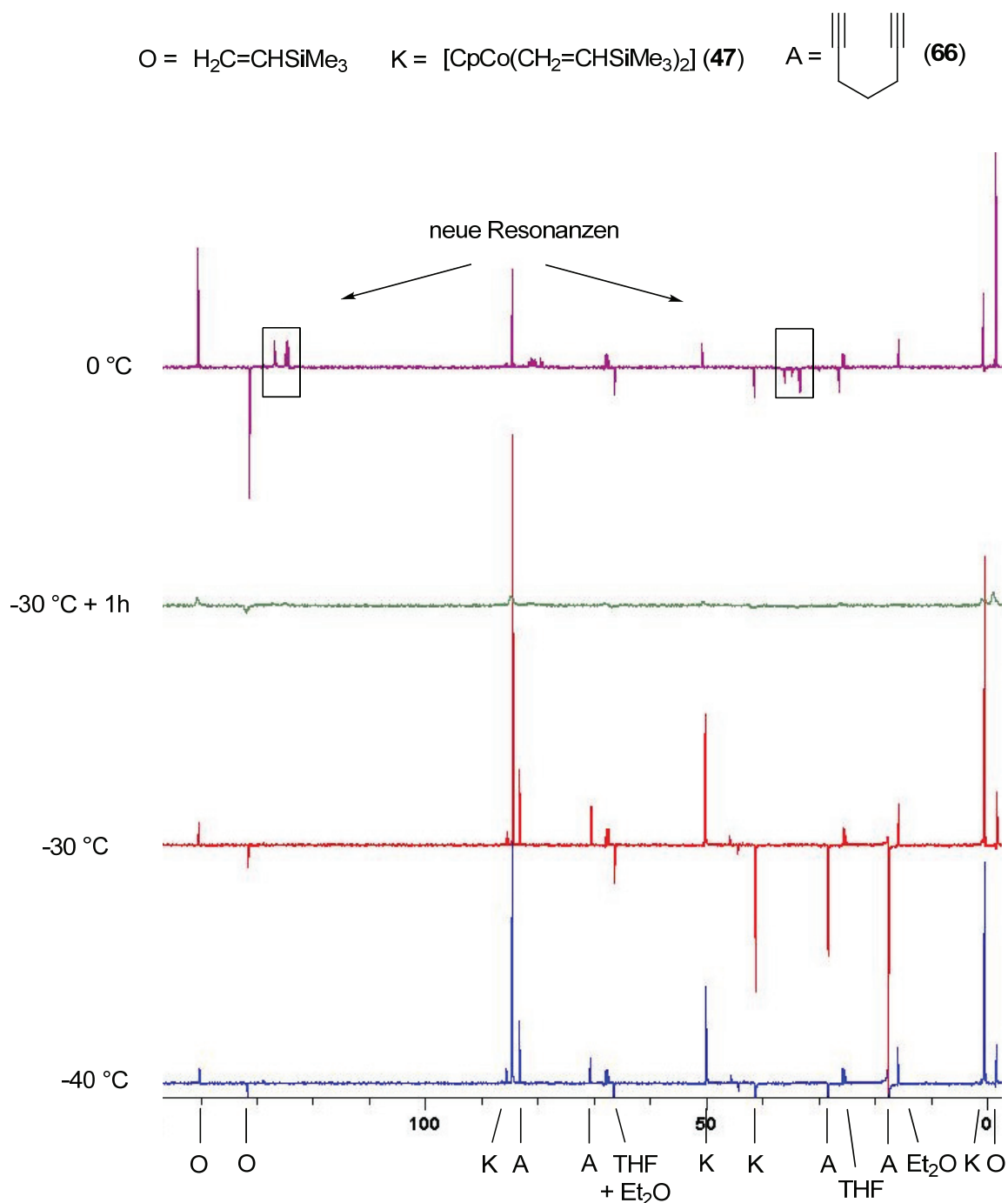
Schema 61. Grenzfälle der Metall-Alkin-Bindung.

Für die Substitution wurde 1,6-Heptadiin (**66**) in stöchiometrischen Mengen zu einer Lösung von **47** in THF- d_8 bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben (Schema 62).

Schema 62. Umsetzung von **47** mit dem Alkin **66**.

Die Substitution sollte mit spektroskopischen Methoden (^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie) verfolgt werden, wobei man die Lösungen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorkühlt und während der Spektrenaufnahme langsam erwärmt. Im Temperaturbereich von -78 bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ waren kaum Veränderungen der Resonanzen zu erkennen, während es bei weiterer Temperaturerhöhung (auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu einer Signalverbreiterung kam. Diese kann durch eine Verkürzung der Relaxationszeiten der ^{13}C -Kerne in der Probe hervorgerufen werden, was auf das Auftreten von paramagnetischen Spezies schließen lassen kann. Nach einer Stunde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind kaum noch Resonanzen zu erkennen. Nach weiterer Erwärmung verbesserte sich die Signalauflösung wieder und es wurde das Erscheinen von aromatischen Resonanzen sowie die des freien Alkens (Zersetzung von **47**) beobachtet (Schema 63). Die mit K bezeichneten Resonanzen sind dem Komplex **47**, die mit O dem freien Alken und mit A dem Alkin **66** zuzuordnen.

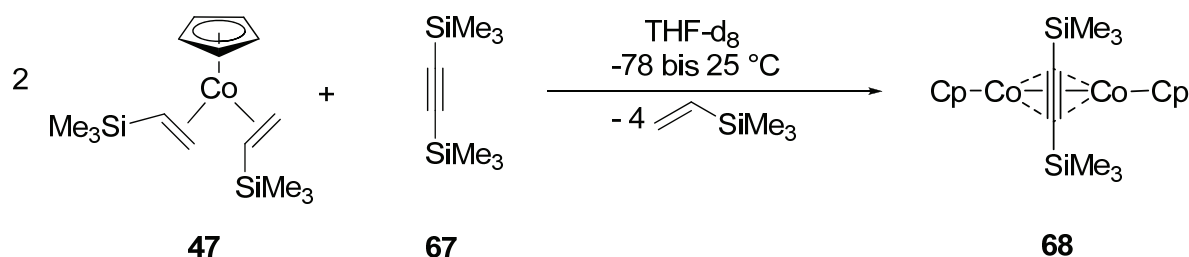
Schema 63. ^{13}C -NMR-DEPT-Spektren von Komplex **47** und Alkin **66** bei verschiedenen Temperaturen in THF-d_8 .



Das Auftreten und Verschwinden des Paramagnetismus zwischen -30 und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann gegenwärtig noch nicht erklärt werden, denn die Zersetzungsprodukte von **47** rufen eine solch starke Signalverbreiterung nicht hervor, wie *in situ*-NMR-Experimente belegen (siehe Kapitel 3.3.4.2). Die neuen Resonanzen, die im Bereich von Aromaten liegen, sind wahrscheinlich die Konsequenz aus der Substitution von 1,6-Heptadiin (**66**) mit den Alkenen in **47**. Dieser

Bisalkin-Komplex ist wahrscheinlich kinetisch nicht ausreichend stabilisiert und reagiert gleich zum Benzolderivat weiter. Es ist somit anzunehmen, dass die [2+2+2]-Cycloaddition ohne kinetische Kontrolle sehr schnell stattfindet und mögliche Intermediate wegen der Trägheit der NMR-Zeitskala nicht beobachtet werden können. Die Umsetzungen mit dem Alkin **66** führten nicht zu den erwarteten Intermediaten und so wurde das mit sterisch anspruchsvollen Gruppen substituierte Bis(trimethylsilyl)acetylen (**67**) getestet. Es bildet sich der bereits bekannte zweikernige Cobaltkomplex **68** (Schema 64).^[98] Obwohl **68** paramagnetisch ist, ließ sich dieser Komplex sowohl durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als auch durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisieren. Wie aus spektroskopischen (^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie) und strukturellen Daten hervorgeht, ist Verbindung **68** hochsymmetrisch. Das Alkin befindet sich äquidistant und senkrecht zu den beiden Cobaltzentren.

Schema 64. Umsetzung von Komplex **47** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen.



Jonas *et al.* vermuteten diesen Cluster-Komplex bereits als mögliche Zwischenstufe für die von Vollhardt und Mitarbeitern eingehend untersuchte thermische Dichotomie in der Reaktion von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (**3**) mit Alkinen.^[99a, 99b] Die Bildung der Co-Co-Bindung wird durch vier Effekte begünstigt: a) der sterische Anspruch des Alkins verhindert eine weitere Koordination eines Bistrimethylsilylacetylen-Moleküls, b) die beiden Cobaltzentren stehen orthogonal zur Dreifachbindung, sodass die beiden π/π^* -Orbital-Sätze des Alkins optimal mit den π -symmetrischen d-Orbitalen der Cobaltzentren überlappen, c) die Reaktion ist entropisch begünstigt (aus drei Edukt-Molekülen entstehen fünf Produkte) und d) wahrscheinlich ist die Anlagerung einer CpCo-Einheit an das CpCo(Alkin)-Fragment gegenüber dem Trimethylvinylsilan-Liganden thermodynamisch bevorzugt.

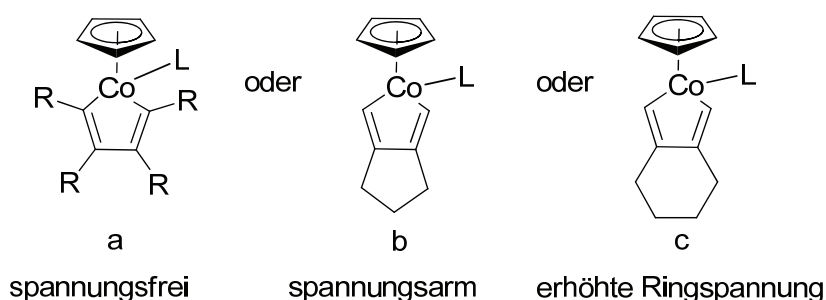
Zusammenfassend kann herausgestellt werden, dass die Substitutionsreaktionen von **47** mit terminalen Alkinen schnell zu dem entsprechenden Cyclotrimerisierungsprodukt und mit dem sperrigen Bis(trimethylsilyl)acetylen (**67**) zur zweikernigen Verbindung **68** führt. Ein aus dem Katalysezyklus erwartetes Intermediat konnte kinetisch nicht stabilisiert werden.

4.5 Reaktivitäten der Halbsandwich-Komplexe des Cobalts

4.5.1 Cycloadditionsreaktionen

Im Anschluss an die Synthese und Charakterisierung der CpCo(I)-Alken-Verbindungen **47** und **60-65** wurden die Reaktivitäten der Komplexe in Cycloadditionsreaktionen evaluiert. Angesichts der Labilität des Komplexes **47** kann eine außerordentlich hohe Aktivität insbesondere in [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen bei verhältnismäßig niedrigen Reaktionstemperaturen, verglichen mit denen anderer CpCo-Alken-Komplexe, erwartet werden. Aus der Reihe der CpCo(I)-Alken-Komplexe **47** und **60-65** sollte die katalytische Aktivität von **47** und des stabileren Komplexes **62** getestet werden. Des Weiteren wurde der Cluster-Komplex **58** in die Untersuchung einbezogen, um zu überprüfen, ob sich die Verbindung **58** thermisch oder photochemisch in CpCo-Fragmente zerlegen lässt und die [2+2+2]-Cycloaddition zu beschleunigen vermag. Nicht nur die Reaktivität der Präkatalysatorkomplexe beeinflusst die [2+2+2]-Cycloaddition, sondern auch die Wahl der Nitrile und Alkine. Unterschiedliche Nitrile können durch sterische und elektronische Eigenschaften den Ausgang der Cycloaddition bestimmen. Alkine können neben den sterischen und elektronischen Eigenschaften den Katalysezyklus zusätzlich durch die Bildungstendenz der Metallacyclen dirigieren (Schema 65).

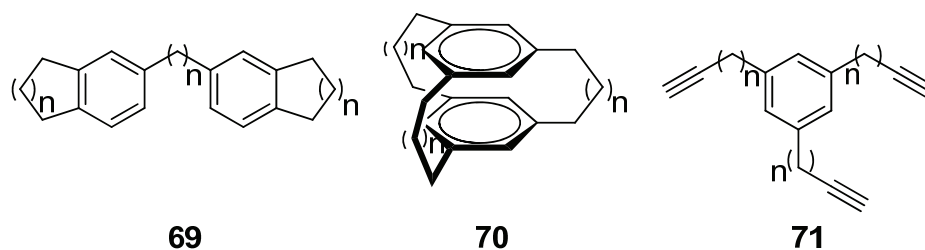
Schema 65. Mögliche Metallacyclopentadiene.



Bei Wahl eines Diins baut sich ein zusätzliches Kohlenstoffgerüst im Rückgrat der Metallacyclopentadiene auf. Dieses ist für den Ausgang der Cyclotrimerisierung von signifikanter Bedeutung. Die fünfgliedrigen Ringe (wie in b) sind nahezu spannungsfrei, während sich Co-Metallacyclen mit einem sechs- und höhergliedrigen Ring (c) im Rückgrat zunehmend schwerer formen lassen. Wenn Diine während der Reaktion am Metallzentrum koordinieren und anschließend den Metallacyclus bilden, welcher dann im Rückgrat einen

gespannten Ring aufweist, können Kombinationen der in Schema 65 gezeigten Möglichkeiten gleichzeitig vorliegen. Die Stärke der Ringspannung bestimmt demnach, wie viele Diene an der Bildung des Metallacyclus beteiligt sind. Diese können dann mit einem Nitril oder einem weiteren Alkin zu dem entsprechenden Pyridin- oder Benzol-Derivat reagieren. Es bildeten sich wahrscheinlich, wie in Schema 65 gezeigt, durch die Ringspannung beide Metallacyclen (a und b), welche dann im weiteren Reaktionsverlauf die Cyclotrimerisierung, jedoch mit unterschiedlichen Produkten, vollenden.^[100] Die Untersuchungen von Dale *et al.* ergaben (mit $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ als Katalysator), dass sich die Produkte **69** und **70** bilden, doch nur in außergewöhnlich geringen Ausbeuten (<1% für **69** und **70**). Das Cyclophan **70** stellt eine interessante Verbindung in Bezug auf einen potentiellen Liganden dar, denn es ist vorstellbar, dass Übergangsmetalle zwischen den Benzolringen eingelagert werden können (Schema 66).

Schema 66. Potentielle Cyclotrimerisierungsprodukte.



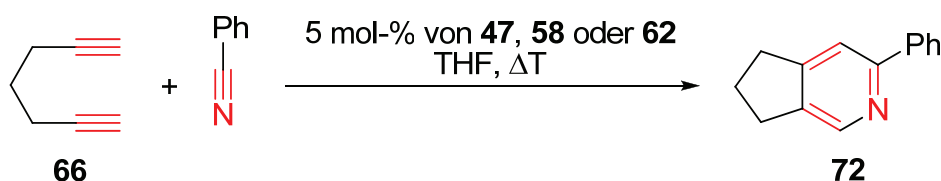
Vorstellbar ist auch, dass noch längere α,ω -Diene, wie z.B. 1,9-Decadiin ausschließlich die relativ spannungsfreien Metallacyclen **71** (Schema 66) bilden und vermehrt zu den homocyclisierten Produkten reagieren. Im Folgenden wird die inter- und intramolekulare Cyclotrimerisierung mit den Verbindungen **47**, **58**, und **62** diskutiert.

4.5.2 Cyclotrimerisierungen mit Diinen

Als Modellreaktion wurde die Umsetzung von 1,6-Heptadiin (**66**) mit Benzonitril gewählt. Aus den quantenmechanischen Untersuchungen (siehe Kapitel 3.4.2) ging hervor, dass **47** die labilste und **62** die stabilste Verbindung aus der Reihe von **47** und **60-65** ist. Wenn also die Komplexe **47** und **62** Aktivitäten in der Cyclotrimerisierung zeigen, sollten die Komplexe **60**, **61** und **63-65** ebenfalls reaktiv sein, da die Bildung der aktiven Spezies $[\text{CpCo}]$ nur von der Stärke der Co-Alken-Bindung abhängt. Des Weiteren ist es bisher auch unklar, ob der vierkernige Cluster-Komplex **58** sich aktivieren und unter Energiezufuhr in den Rumpf-

komplex [CpCo] überführen lässt. Nachfolgend wurden daher der reaktive Komplex **47**, der stabilere Komplex **62** und der Cluster **58** auf mögliche Aktivität getestet (Schema 67).

Schema 67. Modellreaktion von **66** mit Benzonitril und den Komplexen **47**, **58** und **62** als Präkatalysator.



Die katalytischen Umsetzungen mit dem Komplex **47** als Präkatalysator gelingen schon bei tiefen Temperaturen in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 5).

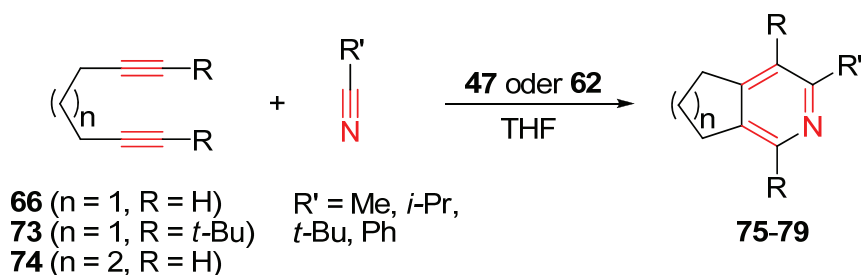
Tabelle 5. Ergebnisse der Cyclotrimerisierung von **66** mit Benzonitril und den Komplexen **47**, **58** und **62** als Präkatalysator.

| Komplex | T [°C] | 72 [%] |
|-----------|---------|---------------|
| 47 | 0 | >99 |
| 58 | 100 | 26 |
| 62 | 40 | 98 |

Die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz von **66** ist sehr kurz (für **47**: 2 min). Zum Vergleich wurde die Reaktivität vom Dienkomplex **62** untersucht, der sich im Vergleich zu den Komplexen **60**, **61**, **63**, **64** und **65** als relativ stabile Verbindung erwiesen hatte. Er sollte daher einen guten Kompromiss zwischen Stabilität und ausreichender Reaktivität repräsentieren und das katalytisch aktive Komplexfragment unter milden Bedingungen freisetzen. Wie sich zeigte, verläuft die Cycloaddition zwischen **66** und PhCN unter Verwendung von **62** bei 40 °C innerhalb von Stunden sehr effizient und das Pyridin **72** wurde in sehr guter Ausbeute (98%) isoliert. Als weiterer Vorteil zeigte sich, dass die Reaktion von **66** und PhCN mit **62** als Präkatalysator auch in kommerziell erhältlichem und nicht getrocknetem THF unter den Standardbedingungen durchführbar ist, wobei **72** mit 92% Ausbeute isoliert werden konnte. Offensichtlich toleriert der Komplex **62** Wasser und stellt einen interessanten Präkatalysator für Cycloadditionsreaktionen dar. Der Komplex [CpCo(COD)] (**14**) ergab in Vergleichsreaktionen bei 40 °C erwartungsgemäß keine Reaktion

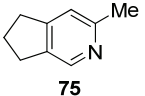
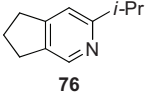
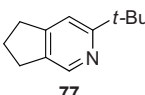
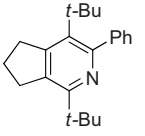
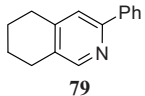
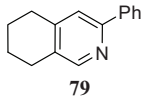
und demonstrierte damit, dass erheblich mehr Energie zur Aktivierung benötigt wird. Der Cluster **58** wurde erst bei 100 °C ausreichend aktiviert und führte nach mehreren Stunden zum gewünschten Produkt. Bei der Umsetzung mit dem Cluster-Komplex **58** als Präkatalysator, wurde nach 2 h bei 100 °C das Pyridin **72** zu 26% isoliert. Es muss daraus geschlossen werden, dass **58** bei ähnlich hohen Temperaturen wie [CpCo(COD)] (**14**) aktiviert wird und bei einer Verlängerung der Reaktionszeit (ca. 24 h) die Ausbeute erhöht werden könnte. Die CpCo-Alken-Komplexe **47** und **62** katalysierten die Cocyclisierung am effizientesten und so lag die Frage nahe, inwieweit diese Reaktivität durch die Wahl der Nitrile oder Diene beeinflusst wird. Dazu wurden **47** und **62** mit den höheren Homologen des 1,6-Heptadiins und Nitrilen mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften umgesetzt (Schema 68).

Schema 68. Cycloadditionsreaktionen mit den CpCo-Komplexen [CpCo(H₂C=CHSiMe₃)₂] (**47**) und [CpCo(C₆H₁₀)] (**62**).



Die Umsetzung von 1,6-Heptadiin (**66**) mit unterschiedlichen Nitrilen ergab nach nur wenigen Minuten Reaktionszeit die Pyridinderivate **75-78** in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten (bis zu 86%) (Tabelle 6). Bei der Verwendung des internen Alkins (**73**) mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen wurde das entsprechende Pyridin **78** immerhin noch mit einer Ausbeute von 53% erhalten. Die Reaktion von 1,7-Octadiin (**74**) mit PhCN ergab schließlich das substituierte Isochinolin **79** mit 46% Ausbeute. Die Vergleichsreaktionen von **62** mit den Diinen **73** sowie **74** und PhCN ergaben die Produkte **78** bzw. **79** in entweder leicht geringerer oder aber sogar höherer Ausbeute. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Umsetzungen von **47** und dem Dienkomplex **62** mit Diinen und Nitrilen in hohen Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten zu den entsprechenden Pyridinen führen.

Tabelle 6. Ergebnisse der Cyclotrimerisierungsreaktionen mit den Präkatalysatorkomplexen $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) und $[\text{CpCo}(\text{C}_6\text{H}_{10})]$ (**62**).

| Nitril | Diin | Komplex | Produkt | Ausbeute [%] ^{a)} |
|----------------|-----------|-------------------------|---|----------------------------|
| MeCN | 66 | 47 ^{b)} |  75 | 57 |
| <i>i</i> -PrCN | 66 | 47 ^{b)} |  76 | 86 |
| <i>t</i> -BuCN | 66 | 47 ^{b)} |  77 | 71 |
| PhCN | 73 | 47 ^{b)} |  78 | 53 |
| | | 62 ^{c)} |  79 | 31 |
| PhCN | 74 | 47 ^{b)} |  79 | 46 |
| | | 62 ^{c)} | | 63 |

^{a)} Isolierte Ausbeuten. ^{b)} Reaktionsbedingungen: 5 mol-% **47**, RT. ^{c)} Reaktionsbedingungen: 6 mol-% **62**, 40 °C.

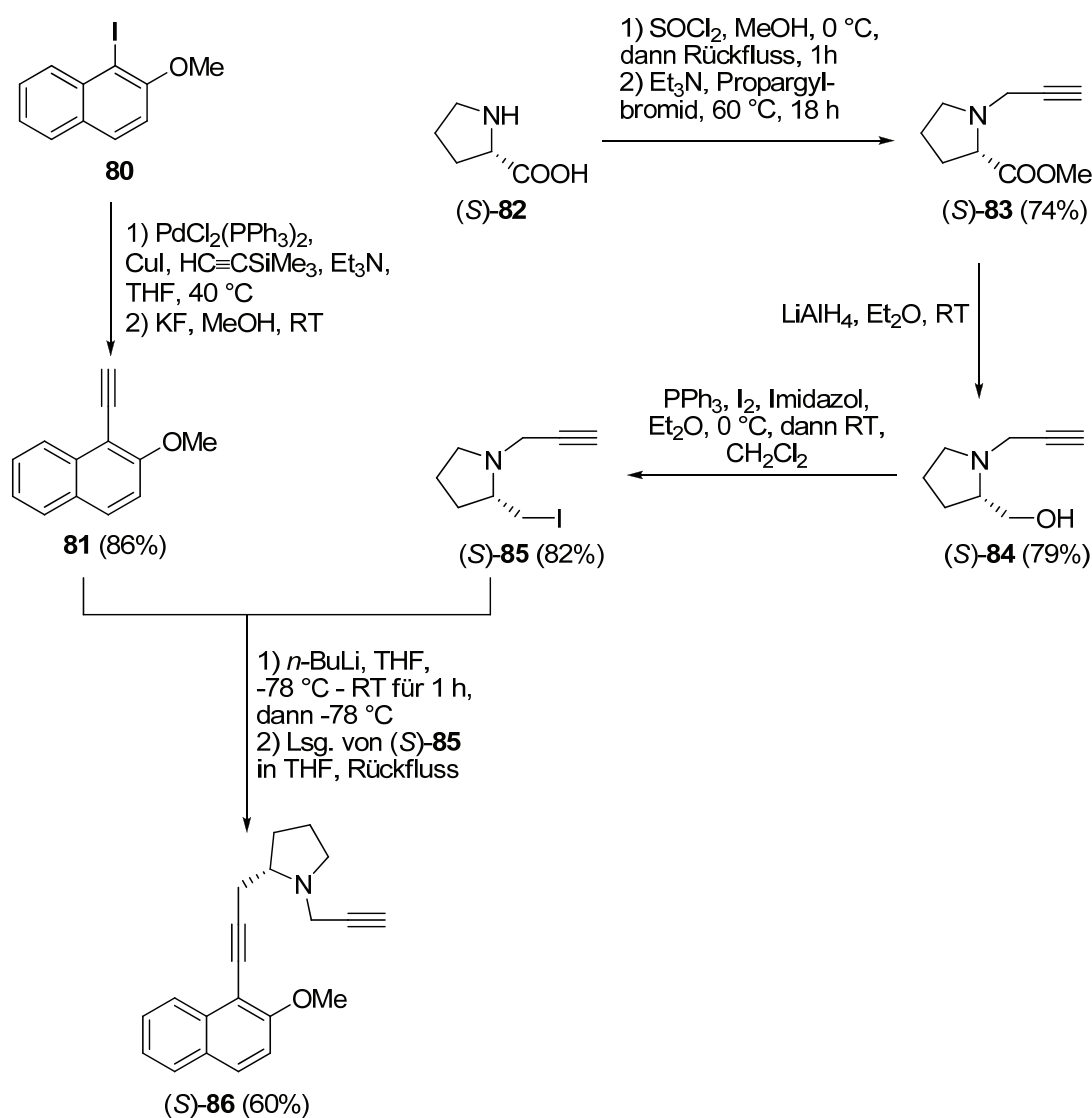
Untersuchungen dazu haben gezeigt, dass die katalytische Cyclotrimerisierung von 1,7-Octadiin (**74**) zum Pyridin (in Gegenwart von PhCN) zwei Stunden benötigt, während die Umsetzung zum Benzol-Derivat (in Abwesenheit von PhCN) mehrere Tage beansprucht.

4.5.3 Reaktivitätsvergleich der Komplexe $[\text{CpCo}(\text{COD})]$ (**14**) und $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**)

Für die katalytischen Umsetzungen mit **47** ist aufgrund der hohen Reaktivität keine photochemische oder thermische Aktivierung des Komplexes erforderlich, weshalb die Cyclotrimerisierungen bei milden Reaktionsbedingungen realisierbar sind. Komplexe mit stark koordinierenden Neutralliganden wie beispielsweise $[\text{CpCo}(\text{COD})]$ (**14**) erfordern Reaktionstemperaturen von 100 °C oder die Einstrahlung von Licht für die Generierung der aktiven Spezies. Dieser Energieeintrag kann aber auch dazu führen, dass sich die Cobalt-Komplexe

zersetzen und die Zersetzungsprodukte Nebenreaktionen katalysieren oder die Cyclotrimerisierungen inhibieren. Im Folgenden sollte der Einfluss des Energieeintrages untersucht werden, dazu wurde die Cyclotrimerisierung vom Diin **86** mit den Komplexen **47** (bei 0 bis 25 °C) und **14** (bei 25 °C und $h\nu$) als Testreaktion gewählt. Im Rahmen eines Projektes zur Darstellung diastereomerer Atropoisomere war es nötig, als Schlüsselschritt die Cocyclisierung des chiralen Diins **86** mit einem Nitril durchzuführen.^[101]

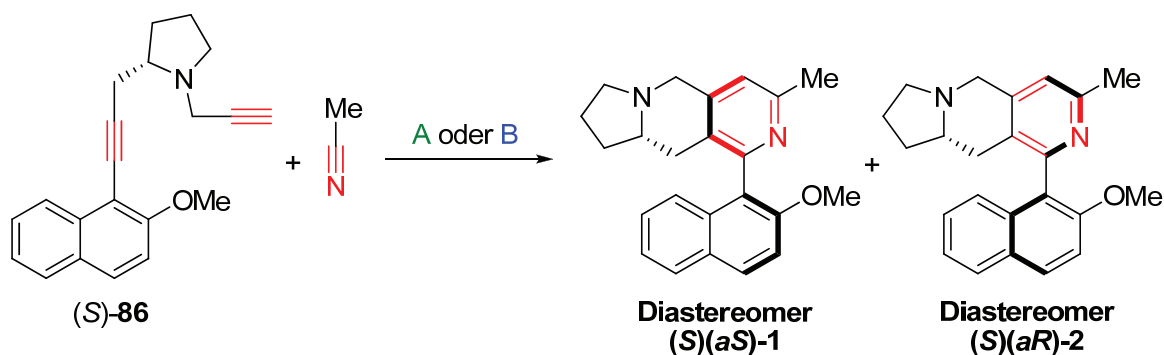
Schema 69. Darstellung des chiralen Diins **86**.



Neben der Auswahl von Acetonitril als Substrat spielte natürlich die Natur des chiralen Diins eine wichtige Rolle. Die Darstellung und mögliche Auftrennung könnte dabei beide Diastereomere in einer Reaktion erzeugen. Zudem sollte der Einfluss des chiralen Rückgrats des Moleküls untersucht werden. Für die Synthese von **86** kann das 1-Ethynyl-2-meth-

oxynaphthalin (**81**) durch eine Alkinylierung von **80** mittels Sonogashira-Reaktion hergestellt werden (Schema 69). Die Darstellung des zweiten Reaktionspartners (*S*)-**85** beginnt mit der Synthese von (*S*)-**83** durch die Reaktion von L-Prolin ((*S*)-**82**) mit Methanol und Thionylchlorid und anschließender Umsetzung mit Propargylbromid. Die Estergruppe der Verbindung (*S*)-**83** wird mit LiAlH_4 hydriert ((*S*)-**84**) und der entstandene Alkohol nachfolgend iodiert ((*S*)-**85**). Das chirale Diin (*S*)-**86** entsteht nun durch Kupplung von **81** mit (*S*)-**85** in einer Ausbeute von 60%. Im Anschluss an die Synthese von (*S*)-**86** wurde das Diin nun in der Cyclotrimerisierung mit Acetonitril und den Komplexen **14** und **47** umgesetzt (Schema 70).

Schema 70. Ergebnisse der Cycloaddition von (*S*)-**86** mit Acetonitril.



Reaktionsbedingungen

A: $[\text{CpCo}(\text{COD})]$ (**14**), THF,
 $h\nu$, 25 °C

Gesamtausbeute 49 %, dr[Dia1/Dia2] \approx 1:1.05

B: $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**),
THF, 0 °C - RT

Gesamtausbeute 69 %, dr[Dia1/Dia2] \approx 1.13:1

Die Umsetzung mit dem Komplex $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) ergab eine Gesamtausbeute der Diastereomere 1 und 2 von ca. 69%, während $[\text{CpCo}(\text{COD})]$ (**14**) nur ca. 49% und damit deutlich weniger Produkt lieferte. Damit kann die hohe katalytische Aktivität von **47** eindrucksvoll an einem praktischen Beispiel belegt werden, zumal im Falle von **47** deutlich kürzere Reaktionszeiten möglich sind. Die Diastereomere 1 und 2 lassen sich chromatographisch voneinander trennen und die Konfiguration anhand von röntgenkristallographischen Daten ermitteln.

4. 6 Metalleinfluss in CpM-Alken-Komplexen

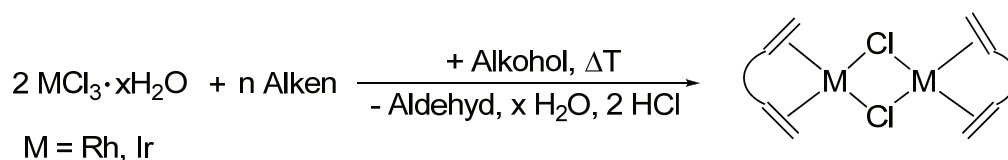
4.6.1 Vorbetrachtungen

Die Strukturen der Präkatalysatorkomplexe der Gruppe 9 sind sehr unterschiedlich. Während Cobaltkomplexe vorwiegend als $18e^-$ -Komplexe eingesetzt werden, sind Rhodium- und Iridium-Verbindungen hingegen meist koordinativ ungesättigt. Um aber eine eindeutige Aussage über den Einfluss des Metallzentrums auf das Reaktionsverhalten von Gruppe 9-Metallkomplexen zu treffen, sollten diese auch eine identische Ligandensphäre besitzen. Bisher gibt es keine solchen systematischen Untersuchungen, bei dem die Übergangsmetalle der Gruppe 9 mit identischer Koordinationssphäre als Präkatalysatoren in der $[2+2+2]$ -Cycloaddition eingesetzt werden. Wegen der hohen Labilität und Reaktivität von **47** wurde angestrebt, die entsprechenden CpRh(I)- und CpIr(I)-Trimethylvinylsilan-Komplexe zu synthetisieren und anschließend die Aktivität in Modellreaktionen miteinander zu vergleichen. Die Synthesestrategien zum Aufbau von Rh(I)- und Ir(I)-Alken-Komplexen zeigen große Ähnlichkeiten, so dass diese zusammen diskutiert werden. Wie bereits erwähnt, spielen Alkene eine Schlüsselrolle in der Stabilisierung von ungesättigten Metall-Fragmenten und die Stärke der M-L-Bindung spiegelt die Reaktivität wider.

Darstellung der kationischen Rh(I)- bzw. Ir(I)-Alken-Komplexe

Im Gegensatz zu Co(I)-Komplexen setzt man Rh(I)- und Ir(I)-Verbindungen hauptsächlich als kationische Komplexe in Cyclotrimerisierungen ein. Diese lassen sich aus dinuklearen Rh- bzw. Ir-Alken-Komplexen darstellen.

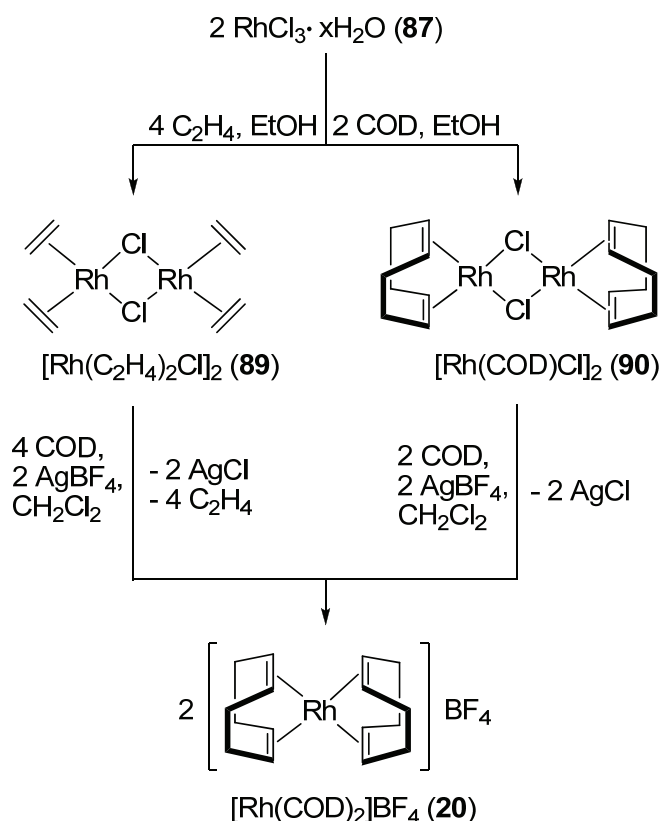
Schema 71. Allgemeine Darstellung der dimeren Rh(I)- und Ir(I)-Komplexe.



Die Dimere hingegen werden ausgehend von den Metalltrichloriden, wie $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**87**) oder $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**88**), in Gegenwart der Alkene und eines Reduktionsmittels, meist einem Alkohol, realisiert (Schema 71). In einem anschließenden Anionenaustausch der Chlorid-

ionen mit schwach koordinierenden Anionen können dann die kationischen Komplexe erhalten werden. Die Darstellung des prominentesten auf Rhodium basierenden Vertreters (**20**) ist in Schema 72 wiedergegeben.

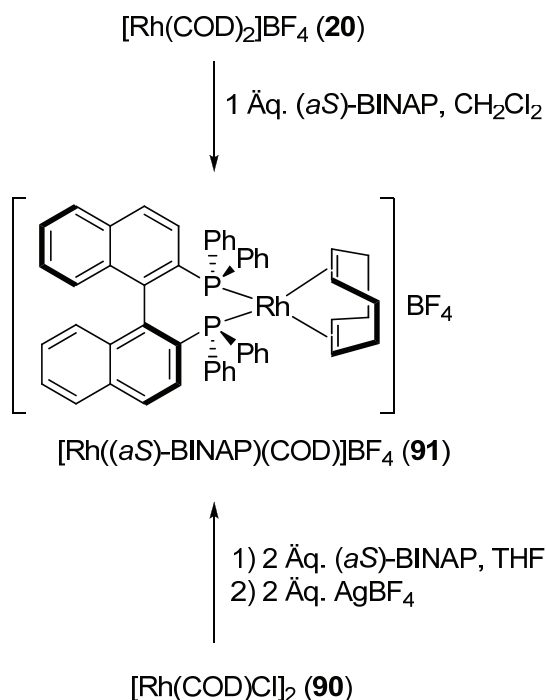
Schema 72. Synthese von **89** und **90** sowie des kationischen Rh(I)-Komplexes **20**.



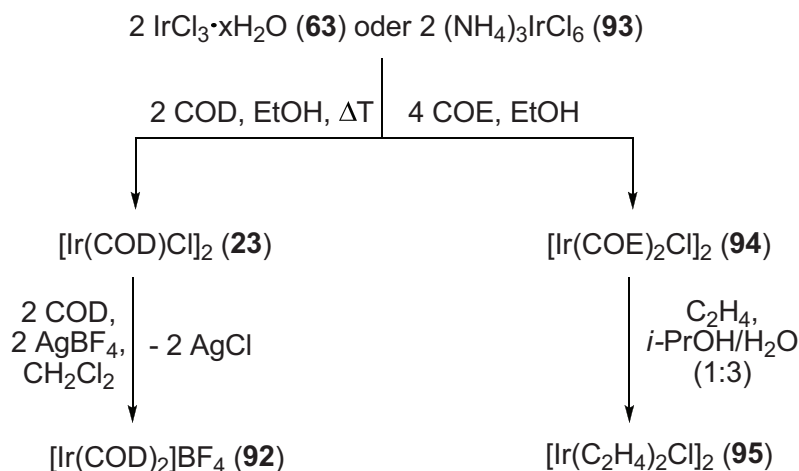
Die Umsetzung startet ausgehend von $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**87**), welches in Gegenwart des entsprechenden Alkens in Ethanol reduziert wird. Der erste Schritt führt zu den rot/braunen (**89**) oder orangefarbenen (**90**) Feststoffen, wobei letzterer sogar einige Zeit an Luft stabil ist. Durch die Zugabe von COD und Silbertetrafluoroborat in CH_2Cl_2 werden die dinuklearen Komplexe (**89** und **90**), in den einkernigen $16e^-$ -Komplex $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (**20**) überführt. Dieser wird am häufigsten in Cycloadditionen als Präkatalysatorkomplex mit Neutralliganden wie Phosphinen eingesetzt. Es wird angenommen, dass sich bei der Substitution des Alkens durch den Neutralliganden die aktive Spezies bildet. Potentielle Präkatalysatoren sind die gemischten Alken-Diphosphin-Komplexe, welche aus **20** mit einem Äquivalent des entsprechenden Diphosphins, wie zum Beispiel (*aS*)-BINAP (Schema 73) zu **91** umgesetzt werden.^[102] Die Verbindung $[\text{Rh}((aS)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (**91**) kann auch aus dem μ -chlorido-verbrückten Dimer **90** beim Austausch des Chlorids durch ein schwach ko-

ordinierendes Anion wie Tetrafluoroborat synthetisiert werden.^[103] Eine modifizierte Methode ausgehend von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{Alken})]$ -Komplexen wurde von Heller *et al.* publiziert. In dieser Arbeit sind auch Vertreter dieser reaktiven Spezies isoliert und strukturell charakterisiert.^[104]

Schema 73. Synthese des gemischten Rh(I)-Phosphin-Alken-Komplexes **91**.



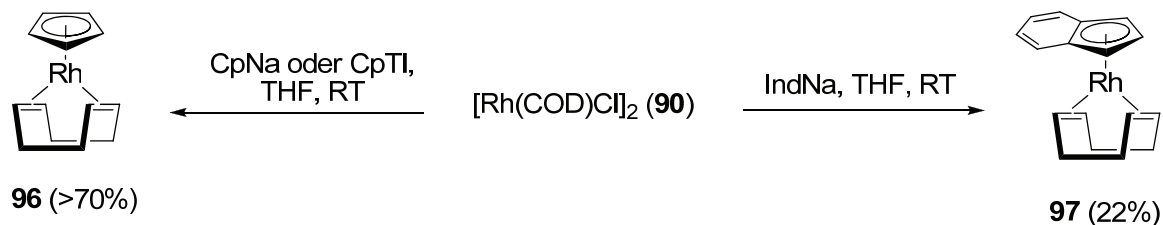
Die bekannten Synthesestrategien als Zugang zu Ir(I)-Alken-Komplexen sind denen für Rh(I)-Komplexe sehr ähnlich (Schema 74).^[105] Das gängigste Startmaterial für die Bildung des dimeren Ir(I)-COD-Komplexes **23** ist $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**88**), woraus durch einfache Substitution des Anions der Komplex **92** entsteht. Die Synthese des μ -chlorido-verbrückten Tetraethen-Dimers **95** gelingt nur, wenn das Hexachloroiridat $[(\text{Na}/\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6]$ (**93**) in Gegenwart von COE zu **94** reduziert und die COE-Liganden durch Ethen verdrängt werden. Die direkte Synthese zu **95** ist wegen der benötigten hohen Temperaturen unpraktikabel. Generell verlaufen die Reaktionen in guten bis quantitativen Ausbeuten zu den stabilen Komplexen **23**, **92**, **94** und **95**.

Schema 74. Synthese der Ir(I)-Alken-Komplexe **23**, **92**, **94** und **95**.*Darstellung der Rh(I)- bzw. Ir(I)-Alken-Komplexe mit koordiniertem Neutralliganden*

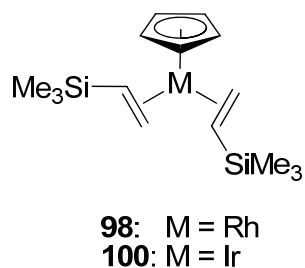
Alle bisher diskutierten Rh(I)- und Ir(I)-Verbindungen werden als Präkatalysatorkomplexe in Cyclotrimerisierungen eingesetzt und durch Substitution der Neutralliganden *in situ* aktiviert. Cyclotrimerisierungen mit Rh(I) oder Ir(I) realisiert man heute fast ausschließlich mit diesen *in situ*-Katalysatoren und wesentlich weniger häufig mit den 18e⁻-Komplexen. Die Synthese basiert auf der Reaktion von metallierten Steuerliganden mit dimeren Rh(I)- bzw. Ir(I)-Komplexen (Schema 75).

Schema 75. Synthese von YM-Alken-Verbindungen (Y = Cp- oder Ind-Derivate, M = Rh oder Ir).**Generelle Reaktion**

Viele entsprechende Alken-Komplexe lassen sich auf diesem Weg herstellen und zwei spezielle Beispiele für YRh-Alken-Komplexe sind in Schema 76 gezeigt. Die Synthese illustriert den Unterschied im Vergleich zu entsprechenden Cobalt-Komplexen.

Schema 76. Synthese von YRh-COD-Komplexen ($Y = \text{Cp-}$ oder Ind-Derivate).**Spezielle Reaktion**

Die Startverbindung **90** kann sowohl mit IndNa- als auch mit den CpNa- oder CpTI-Verbindungen leicht zu $[\text{CpRh}(\text{COD})]$ (**96**)^[106] oder $[\text{IndRh}(\text{COD})]$ (**97**)^[107] umgesetzt werden. Die Komplexe **96** und **97** sind thermisch stabil und durch Sublimation oder chromatographisch aufzureinigen. Wenn der Komplex **90** anstelle von COD-Liganden mit vier Ethenmolekülen koordiniert wird, gelingt die Synthese der bisethenanalogen Komplexe von **96** und **97**.^[108a, 108b, 108c] Die Darstellungen von YRh-Alken-Komplexen durch **90** beschränken sich nicht nur auf $Y = \text{Cp}$ oder Ind , denn auch mit substituierten Cp'-Liganden ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{R}$, $\text{R} = \text{NO}_2$, CF_3) konnten diese Komplexe realisiert werden. Sowohl die Ausbeute als auch die Reaktivität der entsprechenden Cp'Rh-Alken-Komplexe hängen stark von dem Substituenten am Cp-Liganden ab ($\text{R} = \text{NO}_2$, 3% oder $\text{R} = \text{CF}_3$, 47%).^[109] Im Vergleich zu den Co(I)-Komplexen sind die $18e^-$ -Komplexe des Rhodiums oder Iridiums stabiler und können oft sogar durch säulenchromatographische Trennung isoliert werden.

Schema 77. Struktur der 47-analogen Komplexe **98** und **100**.

Nachdem der Komplex **47** synthetisiert und charakterisiert wurde, sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die dazu analogen Komplexe vom Rhodium sowie Iridium dargestellt (Schema 77) und mit der Reaktivität von **47** in unterschiedlichen katalytischen Reaktionen verglichen werden. Im Falle des Rhodiums ist die Synthese des entsprechenden Komplexes

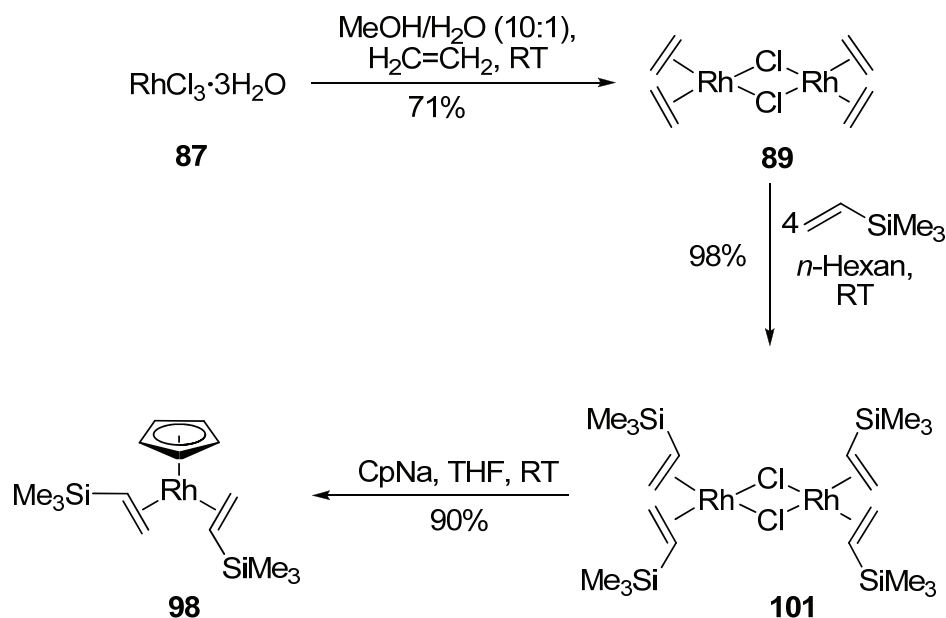
$[\text{CpRh}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**98**) bereits von Perutz *et al.* im NMR-Maßstab realisiert worden. Verbindung **98** bildete sich in der photochemischen Substitution von Ethen mit Trimethylvinylsilan aus $[\text{CpRh}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ (**99**) in geringer Ausbeute.^[110] Der Komplex $[\text{CpIr}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**100**) ist dagegen noch nicht beschrieben worden.

4.6.2 Synthese der Halbsandwich-Komplexe des Rhodiums und Iridiums

Die Synthesen der Komplexe **98** und **100** sollten von den entsprechenden Metall(III)-chloriden ausgehen und in Gegenwart des Trimethylvinylsilans zu den entsprechenden dinuklearen Rh(I)- bzw. Ir(I)-Komplexen führen.^[111a, 111b] Es zeigte sich jedoch schnell, dass die Reduktionen von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**87**) sowie $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**93**) mit Alkoholen und einem Überschuss an Trimethylvinylsilan nicht zu Vorläuferverbindungen von **98** und **100** führten, sondern zur Zersetzung der Edukte. Daher wurde nach alternativen Synthesewegen für die Generierung der Komplexe gesucht.

4.6.2.1 Synthese des Komplexes $[\text{CpRh}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**98**)

Schema 78. Darstellung von Komplex 98 via 89 und 101.



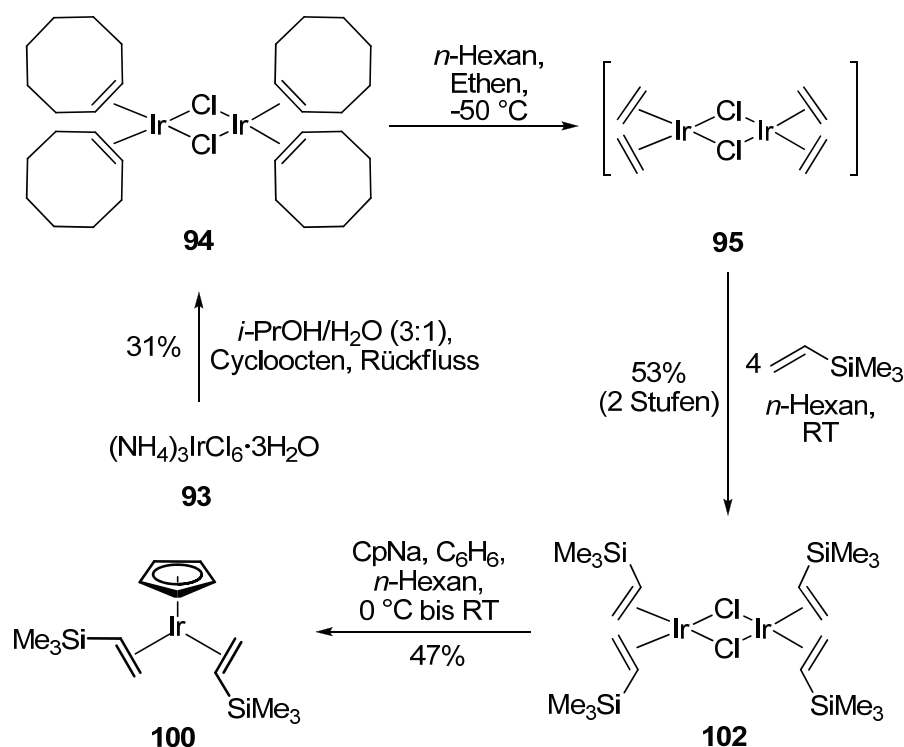
Die Synthese von **98** geht vom dinuklearen Komplex **89** aus, wobei durch Substitution des Ethens durch Trimethylvinylsilan bei Raumtemperatur in *n*-Hexan der Komplex **101** in

nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich ist.^[112a, 112b] Nachfolgend führte die Reaktion von CpNa mit **101** in sehr guter Ausbeute zum gelben Komplex **98** (Schema 78).

4.6.2.2 Synthese des Komplexes [CpIr(H₂C=CHSiMe₃)₂] (**100**)

Es stellte sich heraus, dass der synthetische Zugang zum Iridium-Analogon **100** nicht unproblematisch ist. Sowohl die Reaktion von IrCl₃·xH₂O (**88**) bzw. (NH₄)₃IrCl₆·3H₂O (**93**) mit dem Trimethylvinylsilan als auch der Tetraethen-Komplex **95** sind nicht direkt zugänglich. So musste der Tetraethen-Komplex **95** auf dem Umweg über den entsprechenden Cycloocten-Komplex **94** *via* Substitution mit Ethen bei -50 °C hergestellt werden (Schema 79). Das Rohprodukt **95** wurde direkt mit einem Überschuss an Trimethylvinylsilan versetzt und der Komplex **102** in 53% Ausbeute erhalten. Anschließend führte die Umsetzung von **102** mit CpNa in *n*-Hexan in einer Ausbeute von 47% zu dem farblosen Komplex **100**.

Schema 79. Darstellung von Komplex **100** *via* **94**, **95** und **102**.



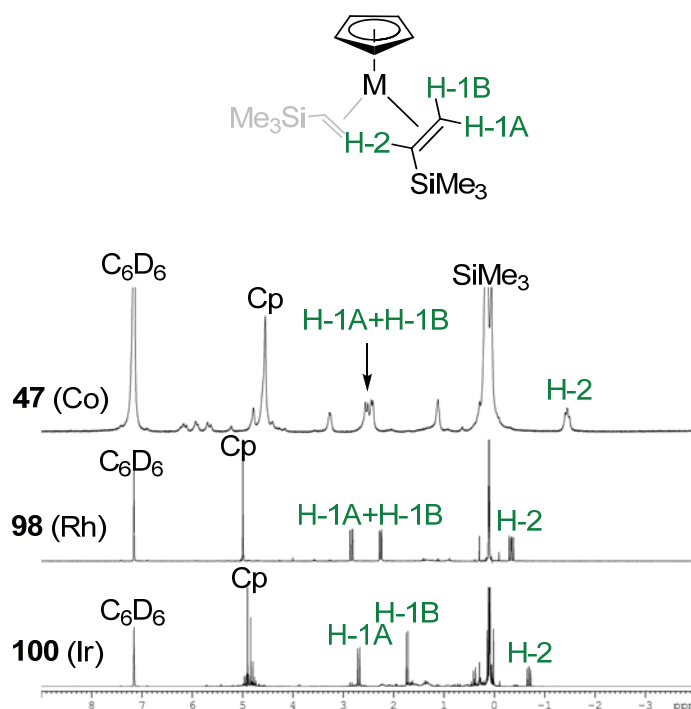
Der dargestellte Reaktionsweg stimmt so im Wesentlichen mit der Synthese des Rhodiumkomplexes **98** überein, weist aber ebenso einige signifikante Unterschiede auf.

4.6.2.3 Charakterisierung der Halbsandwich-Komplexe des Rhodiums und Iridiums und Vergleich mit 47

4.6.2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften

In Schema 80 sind die ^1H -NMR-Resonanzen der Gruppe 9-Trimethylvinylsilan-Komplexe **47**, **98** und **100** im Vergleich zueinander gezeigt. In allen Komplexen erfährt das Proton H-2 die größte Hochfeldverschiebung, verglichen mit den Resonanzen im freien Alken. Die Spinmultiplizität der H-2-Resonanz von **47** ist breit, während jene für **98** und **100** sehr scharf sind, daher können für die H-2-, H-1A- und H-1B-Resonanzen in **98** und **100** die Kopplungskonstanten bestimmt werden.

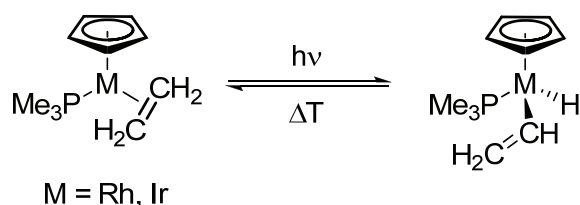
Schema 80. NMR-Spektren der Komplexe **47**, **98** und **100** im Vergleich. Die Spektren wurden bei 20 °C und einer Meßfrequenz von 300 MHz aufgenommen.



Für **98** sind sogar die Rh-H-Kopplungen sichtbar und liegen mit 0.5 Hz im Bereich bekannter Rh-Alken-Komplexe.^[113] In den Spektren von **98** und **100** sind dynamische Austauschprozesse zu erkennen. Die Alken-Komplexe der schwereren Homologen können reversibel in die C-H-Bindung des Vinylsilan-Liganden gemäß Schema 81 insertieren, wie Perutz *et al.*

schon früher entdeckten. Diese Insertion kann an den mehrfach vorhandenen SiMe₃- und Cp-Resonanzen erkannt werden.

Schema 81. *Insertions-Eliminierungs-Reaktion von CpM-Alken-Komplexen (M = Rh und Ir).*

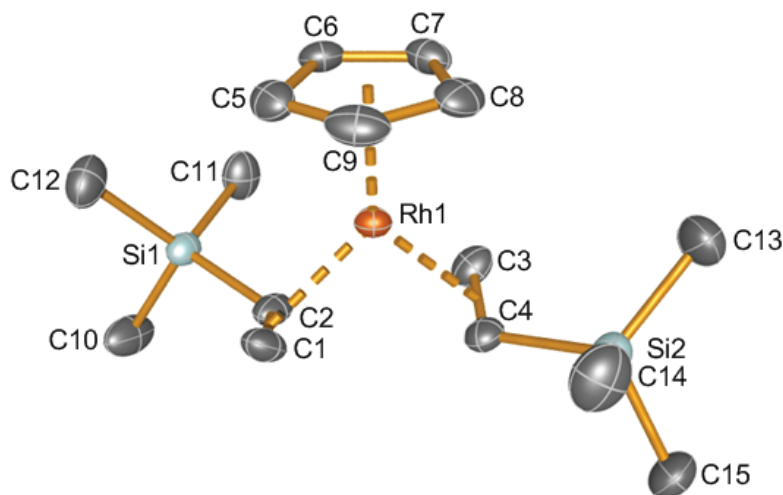


Dieses dynamische Verhalten ist temperatur- und lichtabhängig. Wie bei **47** eindrucksvoll demonstriert, können durch simple Substitutionen eine große Bandbreite an CpCo(I)-Alken-Komplexen erhalten werden. Diese Substitutionen wurden für Komplex **98** exemplarisch mit dem 1,5-Hexadien untersucht. Es zeigte sich jedoch, dass sowohl bei höheren Temperaturen (65 °C) als auch durch Einstrahlung von Licht sich die Zusammensetzung der Reaktionsmischung nicht verändert. Damit ist **98** für die Austauschreaktion von Alkenen nicht geeignet. Die Komplexe **98** und **100** wurden vollständig mit ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Experimenten, Massenspektroskopie und im Fall von **98** auch durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

4.6.2.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von **98** und **100**.

Wie der Komplex **47**, so kristallisieren **98** und **100** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Da auch Verbindung **100** in der gleichen Raumgruppe kristallisiert und damit zu **47** und **98** isotyp ist, wurde wegen der ähnlichen Strukturen (von **47** und **98**) von einer weiteren Datensammlung von Reflexen für **100** abgesehen. Das Volumen der Elementarzelle der Verbindung **98** beträgt 905.75(8) Å³.

Schema 82. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **98** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel ($^\circ$): C1-C2 = 1.406(4), C3-C4 = 1.416(4), C1-Rh1 = 2.129(2), C2-Rh1 = 2.138(2), C3-Rh1 = 2.129(3), C4-Rh1 = 2.144(2), Cp-Rh1 = 1.901(2), C4-C3-Rh1 = 71.25(15), C2-C1-Rh1 = 71.14(15), C3-C4-Rh1 = 70.04(14), C1-Rh1-C3 = 108.00(12), C2-Rh1-C4 = 88.22(10).



Während das Trimethylvinylsilan an das Metallzentrum koordiniert, verschwindet der Doppelbindungscharakter des Alkens [$d_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$,^[61] in **47**: $d(\text{C1-C2}) = 1.409(3) \text{ \AA}$ and $d(\text{C3-C4}) = 1.408(2) \text{ \AA}$; in **98** $d(\text{C1-C2}) = 1.406(4) \text{ \AA}$ and $d(\text{C3-C4}) = 1.416(4) \text{ \AA}$], was auf das Vorliegen von starken π -Rückbindungsanteilen hindeutet. Analog zu **47** zeigen die SiMe_3 -Gruppen in die entgegengesetzte Richtung. Durch den sterischen Anspruch der SiMe_3 -Gruppen kommt es zu einer Verzerrung des Alkens mit einer Twist-Orientierung, die schon bei **47** beobachtet wurde [**47** ($\angle \text{C1-C2-C3-C4}$) = $-22.26(15)^\circ$, **98** ($\angle \text{C1-C2-C3-C4}$) = $24.1(2)^\circ$]. Die Rh-Alken-Abstände sind annähernd gleich und liegen im Bereich der Standardabweichungen [$d(\text{Rh-C1}) = 2.129(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Rh-C2}) = 2.138(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Rh-C3}) = 2.129(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{Rh-C4}) = 2.144(2) \text{ \AA}$]. Wenn der Abstand vom Rhodiumatom zu den Bindungszentroiden der Doppelbindung [$\text{Bz1} = d(\text{C1-C2})/2$ und $\text{Bz2} = d(\text{C3-C4})/2$] bestimmt wird, ergibt sich, dass die Bindungen im Rahmen der Standardabweichung gleich sind [$d(\text{Rh-Bz1}) = 2.0147(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{Rh-Bz2}) = 2.0156(2) \text{ \AA}$]. Der Abstand zwischen Rhodium und dem Cp-Fragment beträgt $1.901(2) \text{ \AA}$. Obwohl die strukturellen Parameter von **47** und **98** sehr ähnlich sind, ist **98** doch signifikant stabiler. Die Komplexe **98** und **100** schmelzen bei ca. 100°C und können zumindest für kurze Zeit an Luft gehandhabt werden, während **47** schon oberhalb von -30°C den Cluster-Komplex **58** bildet.

4.7 Bestimmung der relativen Stabilität der Halbsandwich-Komplexe

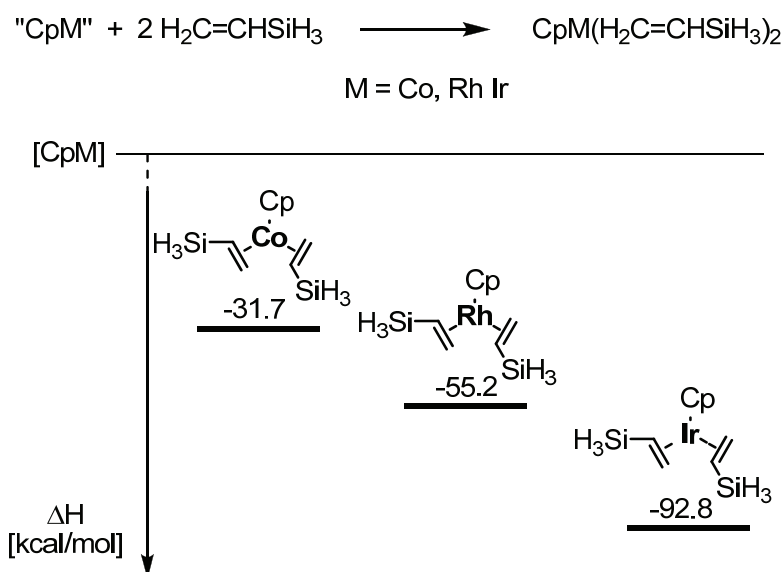
[CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] (47, 98 und 100)

Allein über NMR-Resonanzen oder die strukturellen Parameter lassen sich die Stabilitäten der Komplexe **47**, **98** und **100** nicht abschätzen, da aus den Spektren oder Molekülstrukturen kein eindeutiger Trend ersichtlich ist. Wie schon in 3.3.2 sollten nun quantenmechanische Rechnungen einen tieferen Einblick in die Reaktivität geben. Die theoretischen Betrachtungen wurden mit der Dichtefunktionalmethode B3LYP und dem Basissatz 6-311+G(d,p) für die C-, H- und Si-Atome und LANL2DZ für Co-, Rh- und Ir-Atome durchgeführt. Exemplarisch sind die relativen Bindungsenergien der einzelnen Komplexe und als Grundlage für die [2+2+2]-Cycloaddition die Austausch-Prozesse mit Acetylen berechnet worden.

Relative Bindungsenergien

Um tiefere Einblicke in die Bindungsverhältnisse der Gruppe 9-Übergangsmetall-Alken-Komplexe zu erhalten, wurde die Stabilisierung des CpM-Fragments mit Vinylsilan berechnet (Schema 83).

Schema 83. Modellreaktion für die Bildung der Gruppe 9-Metall-Vinylsilan-Komplexe.



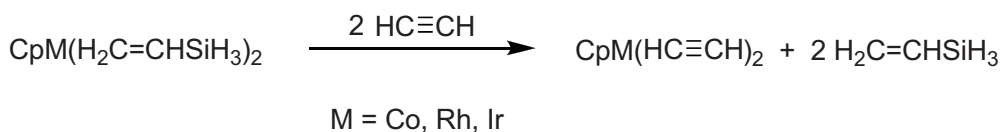
Diese berechneten Energiewerte sollen auch Auskunft über die Reaktivität der Übergangsmetall-Komplexe geben, denn die Stärke der Metall-Alken-Bindung spielt in [2+2+2]-

Cycloadditionsreaktionen bei der Initiierung des Katalysezyklus eine zentrale Rolle. Sowohl die berechneten Enthalpie- wie auch die Entropie-Werte der Bildung von **47**, **98** und **100** belegen, dass die Reaktion thermodynamisch erlaubt ist. Während der Komplexierung des Vinylsilans mit dem CpM-Fragment, nimmt die thermodynamische Stabilität über Co ($\Delta H = -31.7$ kcal/mol, $\Delta G = -5.4$ kcal/mol) zu Rh ($\Delta H = -55.2$ kcal/mol, $\Delta G = -28.8$ kcal/mol) und Ir ($\Delta H = -92.8$ kcal/mol, $\Delta G = -64.9$ kcal/mol) signifikant zu. Die energetischen Änderungen indizieren eine steigende Komplexstabilität und damit abnehmende Reaktivität von Co über Rh zu Ir. Dieser Befund wird durch die makroskopischen Beobachtungen gestützt, denn **47** ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und die entsprechenden Rh(I)- bzw. Ir(I)-Komplexe können problemlos bei Raumtemperatur und an Luft gehandhabt werden.

Austausch-Prozesse mit Acetylen

In der Vergangenheit wurden einige theoretische Untersuchungen unternommen, um den Mechanismus der Cycloaddition aufzuklären und Vergleiche zwischen den CpCo- sowie CpRh-Fragmenten in der Cocyclisierung zum Pyridin vorzunehmen.^[114] Die berechneten energetischen Parameter belegen, dass die Reaktivitäten der Komplexe stark von der M-L-Bindungsstärke abhängen. Daher sind einige Berechnungen für die Initialschritte der Cycloaddition durchgeführt worden und die Unterschiede werden im Folgenden diskutiert (Schema 84).

Schema 84. Modellreaktion für den Ligandenaustausch von Vinylsilanliganden mit Acetylen.



Als erstes wurden ΔH und ΔG für die Koordination des Acetylens an die drei CpM-Fragmente, wie bereits zuvor mit den CpM-Vinylsilan-Komplexen gezeigt, bestimmt. Sowohl die berechneten Reaktionsenthalpien als auch die Freien Energien zeigen, dass die Koordination der zwei Acetylen-Moleküle stark bevorzugt ist. Die Stabilität der Metall-Acetylen-Bindung nimmt wie für Metall-Alken in der gleichen Reihenfolge zu [Co ($\Delta H = -33.4$ kcal/mol, $\Delta G = -13.5$ kcal/mol); Rh ($\Delta H = -51.2$ kcal/mol, $\Delta G = -31.3$ kcal/mol); Ir ($\Delta H = -87.2$ kcal/mol, $\Delta G = -65.1$ kcal/mol)]. Mit diesen berechneten Energien war es nun

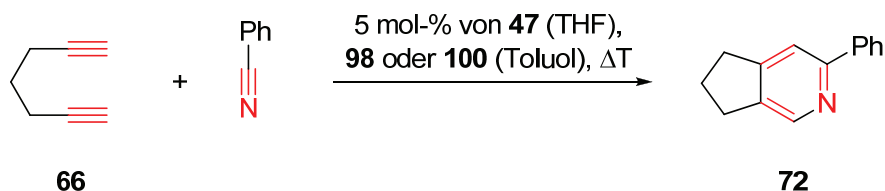
möglich, die energetischen Parameter der Austauschreaktion von den CpM-Vinylsilan-Komplexen mit Acetylen zu bestimmen. Als Resultat dieser Untersuchung wurde gefunden, dass die Substitution der beiden Vinylsilan-Liganden durch Acetylen für $M = \text{Co}$ sowohl entropisch als auch enthalpisch begünstigt ist ($\Delta H = -1.7 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G = -8.2 \text{ kcal/mol}$). Dieser Trend konnte für $M = \text{Rh}$ nicht bestätigt werden, und auf Grundlage dieser Rechnungen ist die Austauschreaktion nur noch durch die Zunahme der Entropie möglich ($\Delta H = +4.0 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta G = -2.4 \text{ kcal/mol}$). Diese Tendenz setzt sich weiter fort, so dass für $M = \text{Ir}$ die Substitution mit Acetylen schon im Bereich eines Gleichgewichtes liegt ($\Delta H = +5.5 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G = -0.2 \text{ kcal/mol}$). Nach den theoretischen Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass die Austauschreaktion für $M = \text{Co}$ sowohl enthalpisch als auch entropisch begünstigt ist, während für $M = \text{Rh}$ die Reaktion nur bei höheren Temperaturen möglich und für $M = \text{Ir}$ immer unwahrscheinlicher wird. Die energetischen Parameter im Initialschritt des katalytischen Zyklus sind bei den drei Metallen sehr unterschiedlich, was sich auch in den entsprechenden Reaktivitäten widerspiegeln sollte. Es ist noch zu betonen, dass die theoretischen Betrachtungen stark von der Methode und dem Basissatz abhängen. Zudem sei noch erwähnt, dass nur die energetischen Parameter der Bisalkin-Komplexe (Initialschritt) und nicht die Bildung der Metallacyclopentadiene berechnet wurde. Des Weiteren sind die Strukturen der Spezies für die Gasphase optimiert und reale Bedingungen wurden unter Umständen nicht mit einbezogen. Es sollten somit auch nicht die speziellen Werte diskutiert, sondern die sich daraus ergebenden Trends bestimmt und mit experimentellen Beobachtungen verglichen werden.

4.8 Reaktivitäten der Halbsandwich-Komplexe $[\text{CpM}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**, **98** und **100**)

4.8.1 Cyclotrimerisierungen von Diinen, Triinen und Cyanodiinen

Basierend auf den vorangegangenen Erfahrungen wurde die Cocyclotrimerisierung von 1,6-Heptadiin (**66**) und Benzonitril als Testreaktionen gewählt (Schema 85).^[24]

Schema 85. Cycloadditionsreaktionen von 1,6-Heptadiin (**66**) und Benzonitril mit den Komplexen **47**, **98** sowie **100**.



Während für **47** nach wenigen Minuten eine nahezu quantitative Bildung des Pyridins zu beobachten ist, musste **62** bei 40 °C aktiviert werden (siehe 3.5.2). Der CpRh(I)-Trimethylvinylsilan-Komplex (**98**) wird erst bei signifikant höheren Temperaturen (100 °C) aktiviert (Tabelle 7). Diese Reaktionsbedingungen können aber bei Umsetzungen mit $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) nicht realisiert werden, da sich dann durch den thermisch induzierten Zerfall von **47** die Verbindung $[(\text{CpCo})_4(\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**58**) bildet. Der Cluster **58** wirkt ebenfalls als Präkatalysator (Tabelle 5) und verfälscht damit den Vergleich der Reaktivitäten zwischen den CpM-Alken-Komplexen.

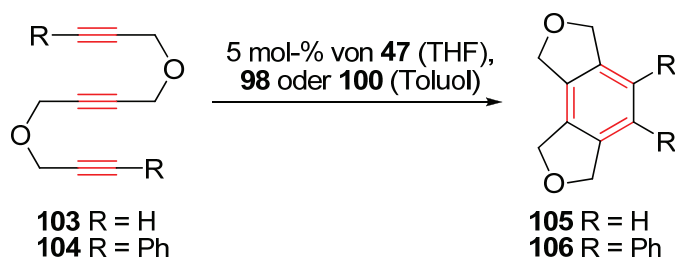
Tabelle 7. Ergebnisse der Cycloadditionsreaktionen von 1,6-Heptadiin (**66**) und Benzonitril mit den Komplexen **47**, **98** sowie **100**.

| Komplex | T [°C] | 72 [%] |
|------------|--------|---------------|
| 47 | 0 | >99 |
| 98 | 100 | 7 |
| 100 | 100 | Spuren |

In den Reaktionen von 1,6-Heptadiin (**66**) mit **98** als Präkatalysator wird das Alkin quantitativ umgesetzt, doch das Pyridin **72** lässt sich nur zu 7% isolieren. Nach der Reaktion fällt ein Niederschlag aus, der in der GC-MS- und CHN-Analyse einem Oligomer vom Diin **66** zugeordnet werden konnte. Die Rh-katalysierte [2+2+2]-Cyclisierung scheint eine Konkurrenzreaktion der Oligomerisierung zu sein. Unter den gleichen thermischen Bedingungen wie für **98** war der Ir(I)-Komplex **100** im Wesentlichen unreaktiv und das Edukt **66** wurde nahezu vollständig reisoliert. Diese Umsetzungen stehen somit im Einklang mit den theoretisch berechneten relativen Stabilitäten.

Nach den ersten Vergleichen zur Reaktivität von **47**, **98** und **100** wurden nun intramolekulare Cyclotrimerisierungen von Triinen und Cyanodiinen unternommen. Die Substrate **103**, **104** sowie **107** sind schon früher in einer Reihe von Cyclotrimerisierungen mit Gruppe 9-Metall-Komplexen verwendet worden.^[19, 115] In den folgenden Experimenten haben wir die Triine **103** und **104** intramolekular cyclisiert (Schema 86).

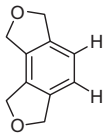
Schema 86. [2+2+2]-Cycloadditionen von **103** und **104** als Testreaktionen.



Die Verbindung **103** ist terminal unsubstituiert und sollte sich in guten Ausbeuten zum Benzol-Derivat umsetzen lassen, während mit dem terminal arylierten **103** der sterische Einfluss des Alkinsubstrats auf die Cycloaddition untersucht werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 und 9 zusammengefasst. Das terminal unsubstituierte Triin **103** kann mit den Präkatalysatorkomplexen **47** und **98** in moderaten Ausbeuten zu **105** cyclisiert werden (Tabelle 8). Während die Co-katalysierten Reaktionen nicht vollständig waren (das nicht umgesetzte Edukt wurde wieder reisoliert), fällt bei den rhodiumkatalysierten Reaktionen (**98**) das Oligomerisierungsprodukt von **103** als Nebenprodukt an. Wie die quantenmechanischen Untersuchungen indizierten, ist der Ir(I)-Komplex **100** die stabilste Verbindung der CpM-Trimethylvinylsilan-Komplexe und es wurde erwartet, dass für die Generierung der aktiven Spezies bedeutend mehr Energie, im Vergleich zu **47** oder **98** benötigt wird. Die Umsetzungen von **100** mit dem Triin **103** führten bei 100 °C nur in geringen Mengen zu dem

Produkt **105** und bestätigen damit diese Annahme. Das Benzolderivat **105** konnte nur in Spuren im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nachgewiesen werden.

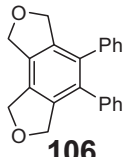
Tabelle 8. Ergebnisse der Cycloadditionen von **103** als Testreaktionen.

| Substrate | Komplex ^{a)} | Produkt | Ausbeute [%] |
|------------|------------------------------|---|--------------|
| 103 | 47 ^{b)} |  105 | 30 |
| | 98 ^{b), c)} | | 54 |
| | 100 ^{b), d)} | | Spuren |

^{a)} In jedem Experiment wurde der Katalysator zu 5 mol-% zugegeben. ^{b)} Ausbeute auf **103** bezogen. ^{c)} Nach der Reaktion fällt ein roter Feststoff an, der als Oligomer von **103** identifiziert werden konnte. ^{d)} Produkt wurde anhand der ^1H -NMR-Resonanzen identifiziert.

Das terminal substituierte Triin **104** konnte nur mit dem Rh-Komplex **98** in moderater Ausbeute zu **106** umgesetzt werden (Tabelle 9). Auch in diesen durch **98** katalysierten Reaktionen ist das Oligomerisierungsprodukt erhalten worden. Der sterische Einfluss der Phenylsubstituenten in **104** führt im Vergleich zu **103**, zu niedrigeren Ausbeuten an Cyclotrimerisierungsprodukten. Bei Umsetzungen von **104** mit **100** als Präkatalysator konnte keine Umsetzung registriert werden. Die Substrate konnten zu über 75% wieder reisoliert werden. Die fehlenden Mengen an Substratmaterial sind eventuell durch Nebenreaktionen verbraucht und dessen genaue Zusammensetzung nicht weiter aufgeklärt worden.

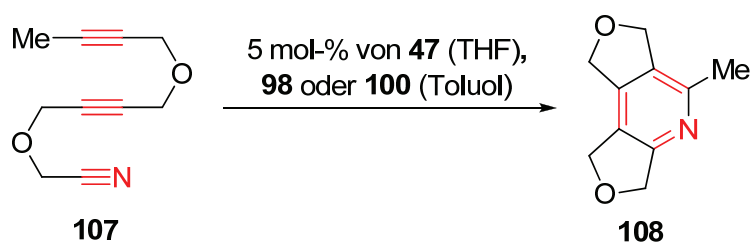
Tabelle 9. Ergebnisse der Cycloadditionen von **104** als Testreaktionen.

| Substrate | Komplex ^{a)} | Produkt | Ausbeute [%] |
|------------|-----------------------------|---|--------------|
| 104 | 47 ^{b)} |  106 | 14 |
| | 98 ^{b), c)} | | 39 |
| | 100 ^{b)} | | - |

^{a)} In jedem Experiment wurde der Katalysator zu 5 mol-% zugegeben. ^{b)} Ausbeute auf **104** bezogen. ^{c)} Nach der Reaktion fällt ein roter Feststoff an, der als Oligomer von **104** identifiziert werden konnte.

Nach den Reaktionen der Gruppe 9-Metallkomplexe mit Triinen sind die Komplexe **47**, **98** und **100** mit dem Cyanodiin **107** katalytisch umgesetzt worden (Schema 87). Cyanodiine wurden bisher in Ru-katalysierten Reaktionen bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten cyclotrimerisiert.^[116]

Schema 87. Reaktivitäten der Komplexe **47**, **98** und **100** in der intramolekularen Reaktion mit dem Cyanodiin **107**.



Bei den Umsetzungen von **47**, **98** und **100** zeigte sich ein interessanter Effekt (Tabelle 10). Während der Co(I)-Komplex **47** bei niedrigen Temperaturen in einer sehr guten Ausbeute zu **108** führte, konnten in den katalytischen Reaktionen mit **98** bei 100 °C nur 32% des Pyridins **108** isoliert werden. Komplex **100** war schon wie in den bereits betrachteten Cyclotrimerisierungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen inaktiv.

Tabelle 10. Ergebnisse der intramolekularen Cyclisierung von **107** mit den Komplexen **47**, **98** und **100**.

| Komplex ^{a)} | T [°C] | 108 [%] ^{b)} |
|-----------------------|--------|------------------------------|
| 47 | 0 | 82 |
| 98 | 110 | 32 |
| 100 | 110 | Spuren ^{c)} |

^{a)} In jedem Experiment wurde der Katalysator zu 5 mol-% zugegeben. ^{b)} Isolierte Ausbeute.

^{c)} Die Entstehung des Produkts wurde anhand der ¹H-NMR-Resonanzen nachgewiesen.

Die Cycloadditionen zeigen ganz deutliche Reaktivitätsunterschiede für die Komplexe **47**, **98** und **100**, was beispielsweise die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen illustrieren. Während der Co(I)-Komplex **47** in sehr guten Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten die Alkine und Nitrile zu den entsprechenden Pyridinen (wie beispielsweise **72** oder **108**)

cyclisiert, ist der Komplex **98** erst bei hohen Temperaturen zu aktivieren. Der Komplex **98** katalysiert Reaktionen am effizientesten, wenn carbocyclische Produkte gebildet werden (Tabelle 8). In allen katalytischen Umsetzungen von **98** mit Alkinen, konnten die entsprechenden Oligomerisierungsprodukte in variablen Ausbeuten erhalten werden. Diese Unterschiede können vor allem bei gezielten Fragestellungen, wie Synthesen von bestimmten Pyridinen (effizienter mit **47**) oder der Aufbau von carbocyclischen Systemen (effizienter mit **98**) ausgenutzt werden. Der Ir(I)-Komplex **100** war in allen untersuchten Cyclisierungen unreaktiv und führte in keinem Fall zu einer substantiellen Menge an gewünschtem Produkt.

4.8.2 Hydroformylierungen

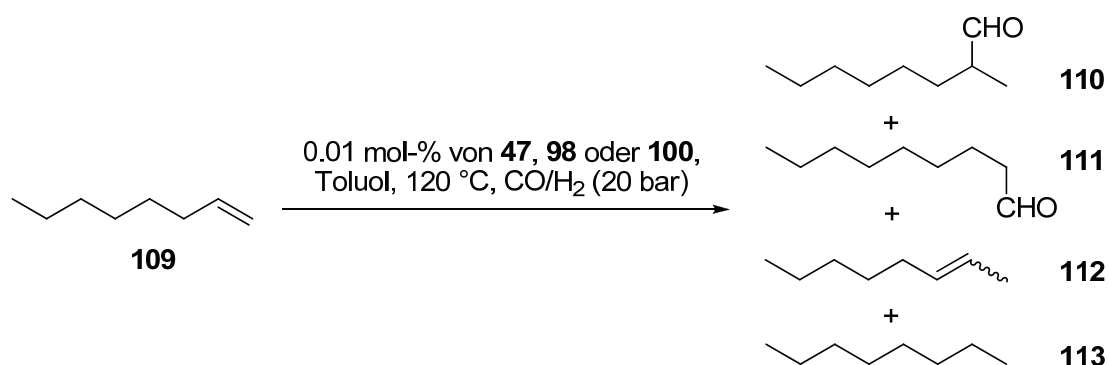
4.8.2.1 Vorbetrachtungen

Die Reaktivität der Gruppe 9-Übergangsmetall-Komplexe (in der Oxidationszahl +1) ist in Hydroformylierungen seit langer Zeit bekannt und wird breit angewendet.^[117a, 117b, 117c, 117d] Prominente Beispiele sind der Präkatalysatorkomplex von Wilkinson, $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (**6**), oder das Cobalthydrid $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$, welches sich *in situ* aus dem Dicobaltoctacarbonyl in Gegenwart von Wasserstoff und Wärmezufuhr bildet.^[118] In beiden Beispielen sind ungesättigte Hydridokomplexe die aktive Spezies.^[118] Kürzlich veröffentlichte Studien zeigen, dass auch Ir(I)-Komplexe zusammen mit Phosphinen als Liganden Alkene unter milden Reaktionsbedingungen hydroformylieren können.^[119] Wie bereits erwähnt, wurden für die Komplexe **47**, **98** und **100** Insertionen in die C-H-Bindung der koordinierenden Alkene beobachtet (für **47** bei tiefen Temperaturen und für **98** und **100** photochemisch).^[110, 120] So stellte sich die Frage, ob sich dieses Verhalten nicht katalytisch nutzen ließe.

4.8.2.2 Umsetzungen von **47**, **98** und **100** in Hydroformylierungen

Für diese Untersuchungen sollte 1-Octen (**109**) mit Synthesegas in Gegenwart der Komplexe **47**, **98** und **100** zur Reaktion gebracht und die Aldehyde 2-Octanal (**110**) sowie Nonanal (**111**) erhalten werden (Schema 88).^[121a, 121b]

Schema 88. Hydroformylierungsreaktionen von 1-Octen mit den Komplexen **47**, **98** und **100**.



Die experimentellen Befunde zeigten, dass nur der Rh(I)-Alken-Komplex **98** die Produkte 2-Octanal (**110**) und Nonanal (**111**) in akzeptablen Ausbeuten lieferte (Tabelle 11).

Tabelle 11. Ergebnisse der Hydroformylierungsreaktionen von 1-Octen mit den Komplexen **47**, **98** und **100**.

| Komplex ^{a)} | 110/111 [%] ^{b)} | <i>n/iso</i> | 112 [%] ^{b), c)} | 113 [%] ^{b)} |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------|
| 47 | 7 | 50:50 | 29 | - |
| Co ₂ (CO) ₈ | 94 | 70:30 | - | 5 |
| 98 | 65 | 37:63 | 14 | 15 |
| [Rh(acac)(CO) ₂] | 92 | 40:60 | 3 | 5 |
| 100 | 6 | 67:33 | 19 | 68 |
| [Ir(acac)(COD)] | 12 | 50:50 | - | 88 |

^{a)} In jedem Experiment wurde der Katalysator zu 0.1 mol-% zugegeben. ^{b)} Die Produkte sind mit GC-Analysenmethoden bestimmt und gegen reine Proben von **109-113** kalibriert. ^{c)} **112** besteht aus *cis*- und *trans*-2-Octen.

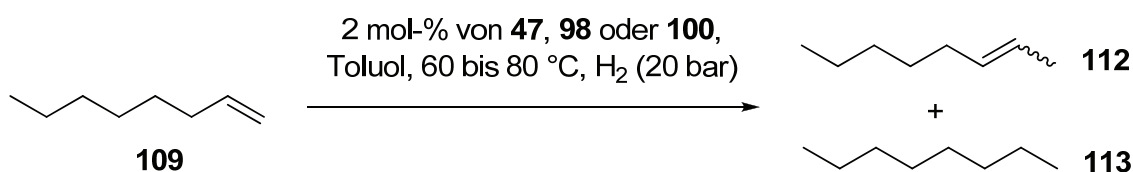
Die Komplexe **47** und **100** vermögen **109** nur in geringen Ausbeuten zu **110** und **111** zu hydroformylieren. Obwohl **47** sehr aktiv in Cycloadditionen ist, fehlt diese Aktivität in der Hydroformylierung, denn die Aldehyde **110** und **111** bilden sich nur zu 7% in einem *n/iso*-Verhältnis von 50:50. Die Reaktionslösung enthielt 64% der ursprünglichen Menge an **109**, was wahrscheinlich mit dem Zerfall von **47** bei 120 °C oder mit einer Bildung eines unreaktiven Co-Carbonylkomplexes erklärt werden kann. Der restliche Anteil (29%) des 1-Octens (**109**) isomerisiert in überraschender Weise zu *cis/trans*-2-Octen (**112**). Der Iridium(I)-Alken-Komplex **100** verbraucht 94% des 1-Octens (**109**) führt aber nur in 6% Ausbeute zu den Aldehyden **110** und **111** mit *n*-Octan (**113**) als Hauptprodukt sowie 19% an *cis/trans*-2-Octen (**112**). Die Hydrierungen und Isomerisierungen wurden in viel geringerem Ausmaße auch für **98** beobachtet. Um den Einfluss des Cp-Liganden zu überprüfen, sind die Reaktionen mit cyclopentadienylfreien („nackten“) Präkatalysatorkomplexen verglichen worden. Es ist vorstellbar, dass im Initialschritt der Cp-Ligand hydriert wird und sich anschließend vom Metallzentrum löst. Sollte jedoch der Cp-Ligand einen dirigierenden Einfluss auf die Reaktion haben, müsste eine Änderung der Reaktivität oder des *n/iso*-Verhältnisses der Aldehyde **110** und **111** beobachtet werden. Die Unterschiede im *n/iso*-Verhältnis gegenüber den Reaktionen mit **47** und **98** sind signifikant, sodass von einem Einfluss des Cp-Liganden ausgegangen werden kann. Für den Rhodium-Alken-Komplex **98** ist praktisch keine Änderung im *n/iso*-Verhältnis und verglichen zu [Rh(CO)₂(acac)] nur die Verringerung der Ausbeute zu beobachten. Es sei aber noch bemerkt, dass die Ausbeute an Isomerisierungsprodukten bei **47** und **100** signifikant höher ist als bei denen der Referenz-Komplexe. Die Beobachtung, dass sich der Cluster **58** oberhalb von -30 °C aus **47** bildet, lässt die Frage offen, welche Spezies in der Hydroformylierung eigentlich aktiv ist. Dazu wurde der Cluster **58** unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen mit 1-Octen (**109**) umgesetzt. In überraschender Weise erhält man quantitativ das 2-Octen (**112**). Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Reaktion komplexer Natur ist und das 2-Octen (**112**) (bei der Umsetzung mit **47**) vermutlich ausschließlich von dem *in situ*-gebildeten Cluster **58** isomerisiert wird. Nachfolgende Untersuchungen zeigten, dass **58** allein mit Wasserstoff und 1-Octen (**109**) das 2-Octen (**112**) bildet. Diese Ergebnisse können durch Beobachtungen von Beller et al. unterstützt werden, bei denen Fe-Cluster in Gegenwart von Wasserstoff 1-Octen (**109**) isomerisieren.^[122]

4.8.3 Hydrierungen

4.8.3.1 Vorbetrachtungen

Hydrierungsreaktionen gehören zu den „klassischen“ Reaktionen, die insbesondere von den schwereren Metallen der Gruppe 9 katalysiert werden, wobei Cobalt in diesem Zusammenhang praktisch keine Rolle spielt.^[123] In den Hydrierungen von **109** mit **47**, **98** und **100** wurde die Bildung von *n*-Octan (**113**) in unterschiedlichen Ausbeuten beobachtet. Diese interessanten Ergebnisse ließen die Frage offen, ob sich die Hydrierung des Alkens **109** mit den CpM-Alken-Komplexen **47**, **98** und **100** in Gegenwart von Wasserstoff realisieren lässt (Schema 89).

Schema 89. Hydrierungsreaktionen von 1-Octen (**109**) mit den Komplexen **47**, **98** und **100**.



4.8.3.2 Umsetzungen von **47**, **98** und **100** in Hydrierungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen, welche in einem Autoklaven bei 20 bar Wasserstoff-Druck durchgeführt wurden, sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12. Hydrierungsreaktionen von 1-Octen (**109**) mit den Komplexen **47**, **98** und **100**.

| Komplex ^{a)} | Umsatz 109 [%] ^{b)} | 112 [%] ^{b)} | 113 [%] ^{b) c)} |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 47 | 98 | 42 ^{d)} | 39 |
| 98 | 100 | - | >99 |
| 100 | 76 | 10 | 66 |

^{a)} In jedem Experiment wurden 2 mol-% des Katalysators zugegeben. ^{b)} Die Produkte wurden mit GC-Analysenmethoden bestimmt und gegen reine Proben von **109**, **112** (*cis/trans*-2-

Octen), **113** (Octan) und 3-Octen kalibriert. ^{c)} **112** besteht aus *cis*- und *trans*-2-Octen. ^{d)} 3-Octen ist als Nebenprodukt in 17% Ausbeute bestimmt worden.

Unerwartet konnte in allen drei Reaktionen *n*-Octan, allerdings in unterschiedlichen Ausbeuten, detektiert werden. In den Fällen von **47** sowie **98** waren die Umsätze an **109** näherungsweise quantitativ, während nach der Reaktion von **100** noch 24% nichtumgesetztes **109** zu finden war. Die genaue Untersuchung der Reaktionsmischung offenbarte schließlich unterschiedliche Zusammensetzungen. Der Komplex **47** katalysierte sowohl die Hydrierung als auch die Isomerisierung in näherungsweise gleichen Anteilen, wobei zusätzlich noch 17% 3-Octen entstanden. Im Fall von **47** kann die Bildung des Isomerisierungsproduktes verstanden werden (siehe 3.8.2.2). Während der Rh(I)-Komplex **98** *n*-Octan (**113**) als einziges Produkt und in quantitativer Ausbeute bildete, hydrierte der Ir(I)-Komplex **100** das Alken **109** in deutlich geringerem Maße und 2-Octen (**112**) konnte als Nebenprodukt (10%) detektiert werden.

Zusammenfassend kann herausgestellt werden, dass alle drei Gruppe 9-Metall-Trimethylvinylsilan-Komplexe **47**, **98** und **100** in der Hydrierung von 1-Octen (**109**) aktiv sind. Der Rhodium-Komplex **98** ist in der untersuchten Hydrierung der effizienteste Präkatalysator. Entgegen den Erwartungen kann mit dem Komplex **47** eine Mischung aus Hydrierungs- bzw. Isomerisierungsprodukten erhalten werden. Die Bildung des Cluster-Komplexes **58** lässt sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht verhindern und vermindert damit vermutlich die Ausbeute an **113**. Der Ir(I)-Komplex **100** war in den Hydrierungen aktiv aber weniger effizient als Verbindung **98**.

4.8.4 Hydroborierungen

4.8.4.1 Vorbetrachtungen

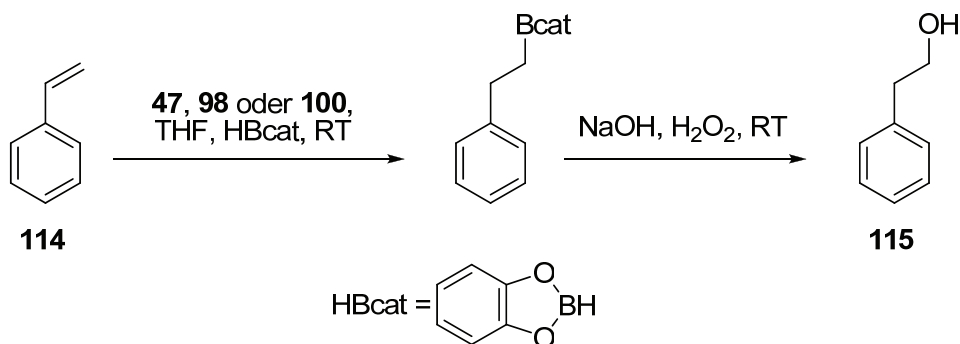
In einer großen Anzahl an katalytischen Heterohydrofunktionalisierungen, wie Hydroborierungen oder Hydrosilylierungen werden Präkatalysatoren auf Basis von Rhodium oder Iridium verwendet.^[124] In Hydroborierungsreaktionen können in einfachen Schritten eine Vielfalt an Organoboronaten synthetisiert und anschließend als nukleophile Reaktionspartner in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen weiter funktionalisiert werden.^[125] Während nur

vereinzelte Berichte über Co-katalysierte Hydroborierungen bekannt sind,^[126] finden Rh- oder Ir-Phosphin-Komplexe breite Anwendung und sind heute gängige Präkatalysator-komplexe.^[127a, 127b, 127c] Mit den Hydroformylierungen und Hydrierungen wurde demonstriert, dass die Komplexe **47**, **98** und **100** während der Reaktion Wasserstoff oxidativ addieren können. Daher sollte nun untersucht werden, ob **47**, **98** und **100** die B-H-Bindung aktivieren können.

4.8.4.2 Umsetzungen von **47**, **98** und **100** in Hydroborierungen

Als Modellreaktion ist die Umsetzung von Styrol (**114**) mit Catecholboran und katalytischen Mengen an **47**, **98** und **100** gewählt worden. Eine anschließende Oxidation des Organoboronates sollte dann zum Alkohol **115** führen (Schema 90).

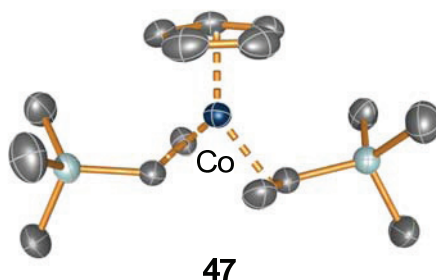
Schema 90. Modellreaktion für die katalytische Hydroborierung von Styrol (**114**) mit Catecholboran.



Da diese Hydroborierung auch thermisch (bei 100 °C) unkatalysiert gelingt, konnten die Reaktionstemperaturen nicht wie bislang (100 °C) gewählt werden. Leider lassen sich nur Spuren des Alkohols **115** isolieren, wie ¹H-NMR-Experimente und GC-Analysen zeigen.

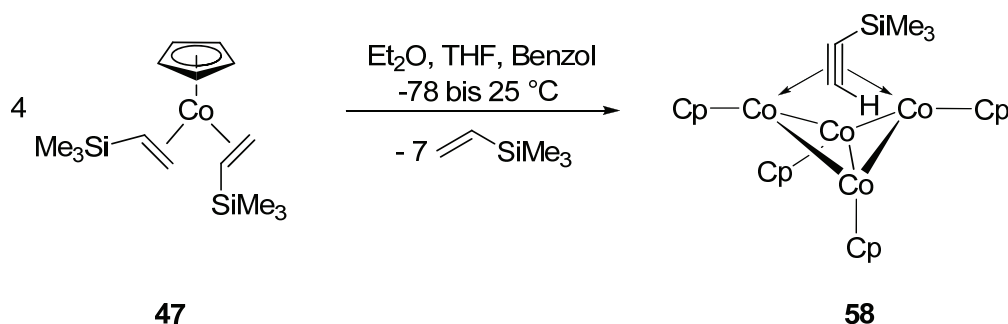
5. Zusammenfassung

1. Die Reaktivität von Co(I)-Komplexen der allgemeinen Formel $[YCo-L]$ in Cyclotrimерisierungen wird maßgeblich durch die Steuer- (Y) sowie Neutralliganden (L) beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Tp-Anion (Tp = Hydrotris(pyrazolyl)-borat) als potentieller neuer Steuerligand untersucht, wobei in der Vergangenheit bereits die Synthesen der kinetisch sehr stabilen Tp'Co(I)-Komplexe von Tp'-Liganden mit sterisch anspruchsvollen Gruppen gelungen sind. Diese sollten auf das unsubstituierte Tp-Anion übertragen werden und damit reaktivere TpCo-Alken-Komplexe ergeben. Die Umsetzungen von Cobalt(II)-Salzen mit zwei Äquivalenten von TpK (**35**) führten zu der Vorläuferverbindung $[Tp_2Co]$ (**36**). Die Reduktionen des Komplexes **36** verliefen nicht wie erwartet zu TpCo(I)-Komplexen, sondern unter Zersetzung dieser Verbindung. Wenn nur ein Äquivalent TpK (**35**) zu $CoCl_2$ gegeben wird, entsteht der μ -chlorido-verbrückte Komplex $[TpCoCl]_2$ (**37**), der aber schon bei tiefen Temperaturen Disproportionierungsreaktionen zeigt und $CoCl_2$ sowie $[Tp_2Co]$ (**36**) bildet. Ausgehend von der Co(I)-Verbindung $[Co(PPh_3)_3Cl]$ (**34**) erhält man bei der Umsetzung von **34** mit TpK (**35**) das Cobalthydrid $[Co(PPh_3)_2(DMSO)_2H]$ (**38**) und nicht den entsprechenden TpCo-Komplex.
2. Die Untersuchungen zum Einfluss der Neutralliganden führten nach der Reduktion von Cobaltocen (**39**) mit Kalium in Gegenwart von Trimethylvinylsilan zu dem neuen und hochreaktiven CpCo(I)-Komplex $[CpCo(H_2C=CHSiMe_3)_2]$ (**47**). Komplex **47** wurde durch 1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, MS- und Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert und ist damit der erste auch strukturell beschriebene CpCo(I)-Komplex mit zwei Monoolefinen.

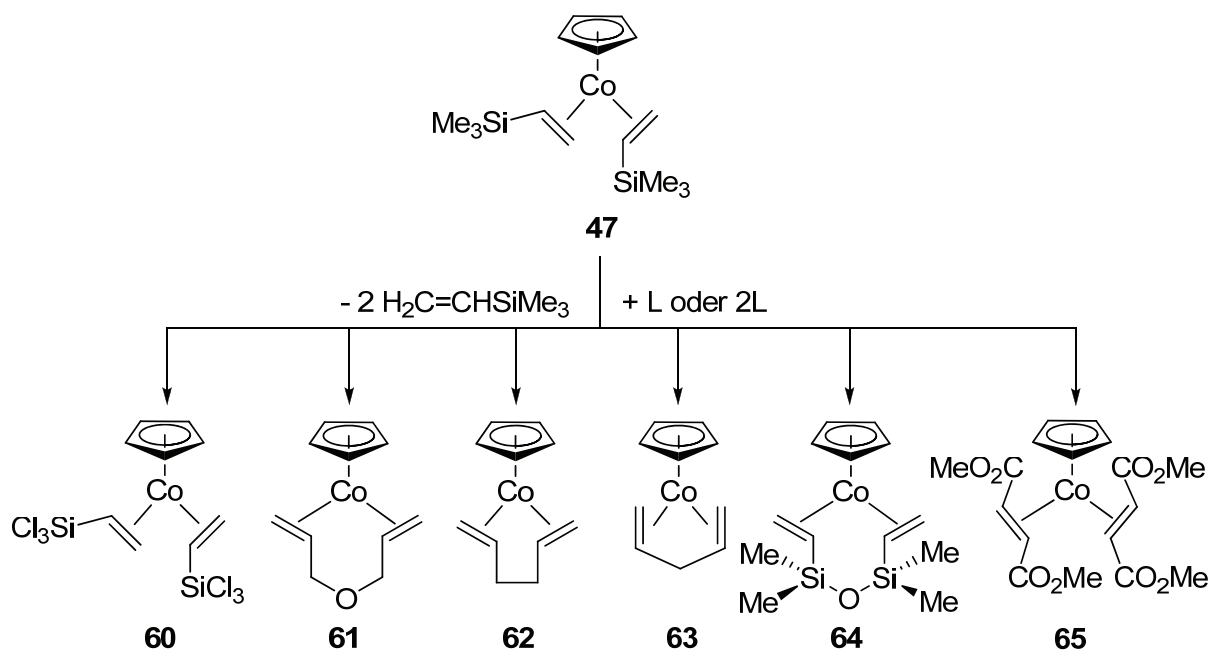


3. Die Reaktivität des Komplexes **47** zeigte, dass dieser in chlorierten Lösungsmitteln zu dem Cobaltocenium-Komplex $[(Cp_2Co)^+]_2[CoCl_4]^{2-}$ (**49**) disproportioniert. Die Insertion

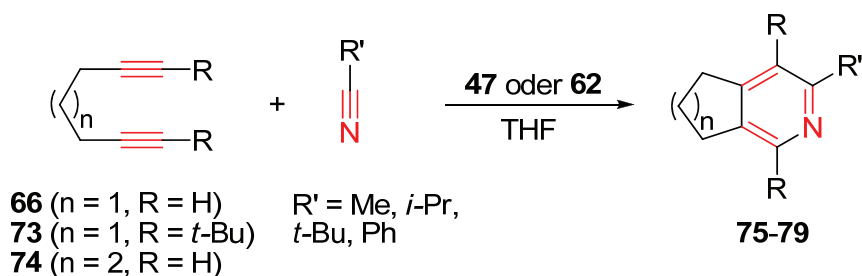
in die C-F-Bindung fluorierter Substrate konnte nicht beobachtet werden. In organischen nichtchlorierten Solventien reagiert **47** schon bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Insertion in eine C-H-Bindung zu $[(\text{CpCo})_4(\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**58**). In der Literatur sind kaum Beispiele für Co-vermittelte C-H-Insertionen bekannt, weshalb die Reaktivität von **47** in diesem Zusammenhang ein äußerst interessantes Beispiel repräsentiert.



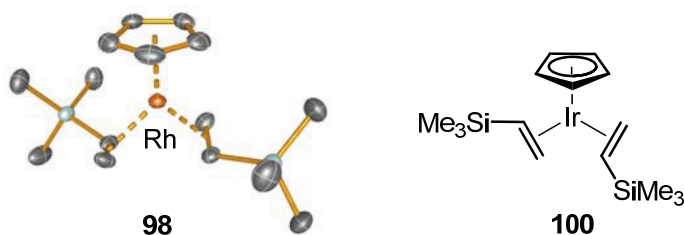
4. Der Komplex **47** ist bei tiefen Temperaturen lange Zeit stabil und eignet sich hervorragend für die Substitution mit Alkinen. Die Austauschreaktionen von terminalen Alkinen mit den Trimethylvinylsilan-Liganden führten zu Cycloadditionsprodukten und im Fall des sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)acetylen (**67**) zu dem Cluster-Komplex $[(\text{CpCo})_2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**68**).
5. Wenn die Substitution des $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3$ -Liganden durch andere Alkene erfolgt, lassen sich die Komplexe **60-65** mit kurzen Reaktionszeiten und quantitativen Ausbeuten darstellen. Lediglich der Komplex des elektronenarmen Fumarsäuredimethylesters (**65**) konnte nur zu 15% isoliert werden. Diese Komplexe sind durch Reduktion aus Cobaltocen auf direktem Wege nicht zu erhalten, wie Kontrollexperimente zeigten. Damit ist **47** das bisher effizienteste System zur Generierung von diversen Co(I)-Alken-Komplexen. Die neuen Alken-Komplexe (**60-65**) wurden durch ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, MS-Experimente sowie teilweise Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert und die relativen Stabilitäten durch quantenmechanische Rechenverfahren evaluiert.



6. Die Testung der Komplexe **47** und **62** in Cycloadditionsreaktionen von Diinen (**66**, **73** und **74**) mit Nitrilen führte bei milden Reaktionsbedingungen, schnell und in hohen Ausbeuten zu den Pyridinen (**75-79**). Damit ist **47** der bisher aktivste Präkatalysator für die Cocyclotrimerisierung.



7. Um Unterschiede in der Reaktivität von Gruppe 9-Metall-Komplexen zu untersuchen, wurden die Rhodium- und Iridium-Komplexe der allgemeinen Form [CpM(H₂C=CHSiMe₃)₂] mit identischer Ligandensphäre über neue Syntheserouten dargestellt. Diese konnten durch ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR-Spektroskopie, MS-Experimente sowie im Fall von M = Rh (**98**) mit Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert und ihre relativen Stabilitäten mit quantenmechanischen Rechenmethoden bestimmt werden.



8. Die Vergleiche zur Reaktivität in [2+2+2]-Cycloadditionen zeigten, dass der Komplex **47** der reaktivste Präkatalysator bei der Bildung von Pyridinen ist, das Rh-Analogon **98** hingegen dann, wenn Triine zu Carbocyclen umgesetzt werden. Der Komplex $[\text{CpIr}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**100**) erwies sich unter den untersuchten Bedingungen als nahezu unreaktiv. Die Aktivierungstemperaturen variierten sehr stark innerhalb dieser Gruppe von Komplexen: während **47** bereits oberhalb $-30\text{ }^\circ\text{C}$ reagierte, wurde **98** erst bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ aktiviert.

9. Die Komplexe **47**, **98** und **100** sind auch als Präkatalysatoren in Hydroformylierungsreaktionen sowie Hydrierungen von 1-Octen (**109**) bzw. der Hydroborierung von Styrol untersucht worden. Nur Komplex **100** katalysierte die Hydroformylierungsreaktionen in signifikanten Ausbeuten. In den Umsetzungen von **47** mit 1-Octen (**109**) und Synthesegas wurde 2-Octen (**112**) als Hauptprodukt bestimmt und Umsetzungen mit dem Komplex **100** führten hauptsächlich zum *n*-Octan (**133**). Die Hydrierungsreaktionen von 1-Octen (**109**) mit den Komplexen **47**, **98** sowie **100** ergaben für die Komplexe **98** und **100** in hohen Ausbeuten *n*-Octan (**113**). Für die von **47** katalysierte Reaktion setzte sich die Reaktionsmischung zu gleichen Teilen aus *n*-Octan (**109**) und 2-Octen (**112**) zusammen. Die Bildung des 2-Octens (**112**) bei den Umsetzungen mit **47** konnte der Wirkung des Clusters $[(\text{CpCo})_4(\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**58**) zugeordnet werden, der sich auf Grund der hohen Reaktionstemperaturen aus dem Komplex **47** generiert. Die Hydroborierungen konnten weder mit **47**, **98** und **100** ausreichend katalysiert werden, sodass eine Aussage über Reaktivitätsunterschiede nicht möglich ist.

10. Insgesamt illustriert die Bildung des Clusters $[(\text{CpCo})_4(\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**58**) aus **47** das komplexe Reaktionsverhalten der $\text{CpCo}(\text{I})$ -Alken-Komplexe in Lösung, das bei zukünftigen Betrachtungen von Katalysezyklen Co-induzierter Reaktionen stärker berücksichtigt werden muss.

6. Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der Schlenk-Arbeitstechnik mit Argon als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte sind vor Gebrauch im Hochvakuum ausgeheizt und mit trockenem Argon gespült worden. Die Handhabung empfindlicher Substanzen erfolgte in einer Dry-Box unter Inertgasatmosphäre. In der nachfolgenden Tabelle 13 sind die verwendeten Lösungsmittel und deren Trocknung gezeigt.

Tabelle 13. *Verwendete Lösungsmittel und deren Trocknung/Reinigung.*

| Lösungsmittel | Trocknung |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Aceton | - |
| Benzol | Na |
| Benzol-d ₆ | P ₄ O ₁₀ |
| Chloroform-d ₁ | Molsieb |
| Dichlormethan | P ₄ O ₁₀ |
| Dichlormethan-d ₂ | P ₄ O ₁₀ |
| Diethylether | Na |
| Ethanol | - |
| <i>n</i> -Hexan | Na |
| <i>n</i> -Pentan | Na |
| Tetrahydrofuran | Na |
| Tetrahydrofuran-d ₈ | Molsieb |
| Toluol | Na |

6.1.3 Verwendete Analysemethoden

6.1.3.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem Flash EA 1112-Analysator der Firma Thermo Quest durchgeführt.

6.1.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Infrarotspektren ist ein Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer mit Smart Endurance ATR-Einheit verwendet worden. Die Probenvermessungen erfolgten entweder auf KBr-Platten, als KBr-Presslinge oder direkt mittels ATR-Einheit. Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben und die Transmission je nach Stärke unterteilt.

6.1.3.4 Kernresonanzspektroskopie

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^{29}Si -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{13}C -DEPT-, ^{13}C -, ^1H -HETCOR- und ^1H -NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer AV 300 oder AV 400 der Firma BRUKER aufgenommen. Als externer Standard diente Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), bzw. 85%-ige Phosphorsäure. Deuterierte Lösungsmittel fungierten als interne Standards.

Die chemische Verschiebung δ wird in ppm, die Kopplungskonstante J in Hertz (Hz) und die Kopplungsstruktur der Signale mit den entsprechenden Signalmultiplizitäten angegeben.

6.1.3.5 Massenspektroskopie

Auf einem MAT 95-XP der Firma Thermo Electron wurden die Massenspektren aufgenommen. Die Ionisierung der Teilchen erfolgt über: EI, CI und ESI.

6.1.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Kristallstrukturdaten erfolgt auf einem STOE IPDS II Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$). Alle Strukturen konnten durch direkte Methoden gelöst und mit Hilfe von SHELXL 97 verfeinert werden.^[128] Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt und die Wasserstoffatome in idealisierten Lagen berechnet. Detaillierte kristallographische Daten sowie die Atomkoordinaten und

Auslenkungsparameter aller Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang (Kapitel 6) zusammengefasst.

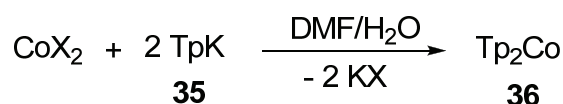
6.1.3.7 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren an dem Gerät Büchi Melting Point B-540 bestimmt und sind unkorrigiert.

6.2 Synthesen

6.2.1 Darstellung und Charakterisierung der TpCo-Verbindungen

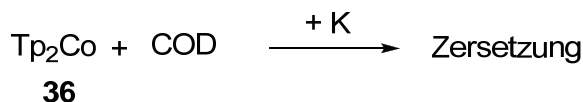
6.2.1.1 Bis-[hydrotris(1-pyrazolyl)borat]cobalt(II) (**36**)



mit X = Cl, acac, BF₄

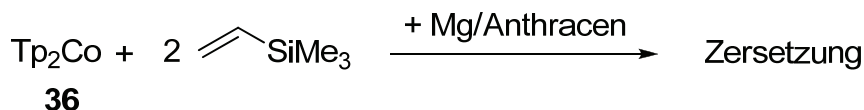
Das entsprechende CoX₂-Salz (mit X = Cl, BF₄, acac) (0.5 mmol) und TpK (**35**) (252 mg, 1.0 mmol) wurden in DMF (10 mL) und Wasser (10 mL) gelöst und bei RT gerührt. Nach 3 h extrahiert man die nun gelbe Suspension mit Toluol (5 mL), wäscht die wässrige Phase mit Toluol (3×) und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Die festen Bestandteile wurden abfiltriert (G4), das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand im HV getrocknet. Ausbeute: 241 mg (0.49 mmol, 98%). MS (EI, m/z, >10 %): 51 (11), 68 (14) [C₃H₃N₂+H]⁺, 77 (33), 91 (20), 105 (30), 204 (47) [TpCo - (C₃H₃N₂)], 272 (55) [TpCo], 349 (21) [M - 2(C₃H₃N₂) - 2H], 418 (23) [M - C₄H₃N₂]⁺, 485 (100) [M]⁺. Anal. ber. [%] C = 44.58, H = 4.16, N = 34.66; gef. C = 44.19, H = 4.48, N = 31.71.

6.2.1.2 Reduktion von Bis-[hydrotris(1-pyrazolyl)borat]cobalt(II) (**36**) mit Kalium in Gegenwart von COD



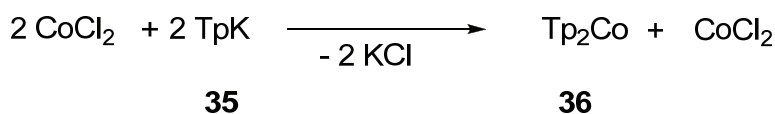
Der Komplex **36** (485 mg, 1.0 mmol) wurde mit Kalium (54 mg, 1.4 mmol) in 10 mL Et₂O gelöst und unter Rühren bei -50 °C das Cyclooctadien (118 mg, 1.1 mmol) mit einer Spritze zugetropft. Die Lösung rührt man anschließend mehrere Tage bei -20 °C, wobei der langsame Zerfall von Komplex **36** zu einer dunkel-grünen paramagnetischen Suspension führt, deren Zusammensetzung nicht weiter aufgeklärt werden konnte.

6.2.1.3 Reduktion von Bis-[Hydrotris(1-pyrazolyl)borat]cobalt(II) (**36**) mit Magnesium-Anthracen-Komplex in Gegenwart von Trimethylvinylsilan



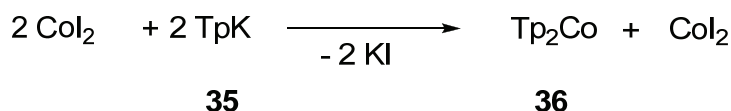
Der Komplex **36** (500 mg, 1.0 mmol) wurde in DMF (10 mL) gelöst, mit Magnesium-Anthracen (101 mg, 0.5 mmol) versetzt und unter Rühren bei -60 °C das Trimethylvinylsilan (210 mg, 2.1 mmol) mit einer Spritze zugetropft. Die orangefarbene Lösung rührt man anschließend mehrere Stunden bei -10 °C. Der langsame Zerfall von Komplex **36** führte zu einer dunkel-grünen paramagnetischen Suspension, deren Zusammensetzung nicht weiter aufgeklärt wurde.

6.2.1.4 Äquimolare Umsetzungen von CoCl₂ mit TpK (**35**).



Das CoCl₂-Salz (26 mg, 0.2 mmol) und TpK (**35**) (97 mg, 0.2 mmol) wurden in THF (12 mL) gelöst und bei RT gerührt. Nach 3 h destillierte man das Lösungsmittel von der blau-grünen Lösung ab und der Rückstand wurde im HV getrocknet. Nachdem Versetzen des blau-grünen Feststoffs mit EtOH (5 mL) fiel nach wenigen Minuten ein gelber Niederschlag aus, der als **36** identifiziert wurde. Zur analytischen Charakterisierung siehe 5.2.1.1.

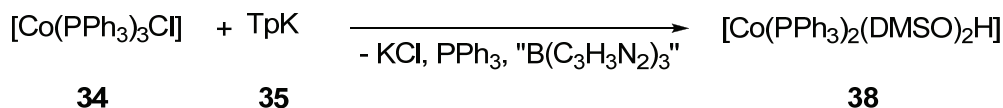
6.2.1.5 Äquimolare Umsetzungen von CoI₂ mit TpK (**35**)



Das CoI₂-Salz (31 mg, 0.1 mmol) sowie TpK (**35**) (252 mg, 1.0 mmol) wurden in THF (12 mL) gelöst und bei -20 °C gerührt. Nach 9 h filtriert man die nun grüne Suspension ab (G4) und engt das Lösungsmittel ein. Die Aufbewahrung der grünen Lösung bei -40 °C führt zu

einem blauen Niederschlag und gelben Kristallen, die als **36** identifiziert wurden. Zur analytischen Charakterisierung siehe 5.2.1.1.

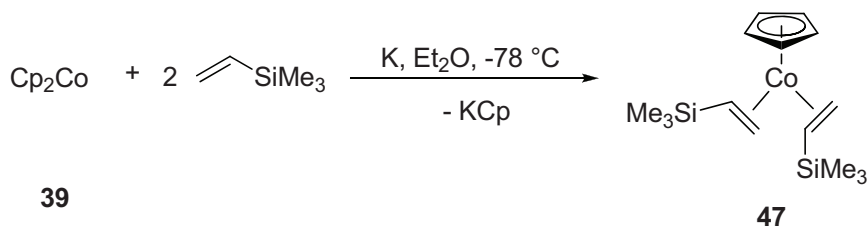
6.2.1.6 Hydrido-bis(triphenylphosphin)-bis(dimethylsulfoxid)cobalt(I) (**38**)^[59]



Bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (**34**) (700 mg, 0.8 mmol) mit TpK (**35**) (201 mg, 0.8 mmol) bei RT in 20 mL DMSO entstand nach 20-stündigem Rühren der Komplex **38**. Die rote Lösung wurde mit Pentan (2×15 mL) extrahiert, die DMSO-Phase eingengt und bei -4 °C gelagert. Nach ca. 2 bis 3 Stunden konnte ein grauer Niederschlag und die Bildung roter Kristalle von **38** beobachtet werden. Ausbeute: <5%.

6.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Halbsandwichverbindungen des Cobalts

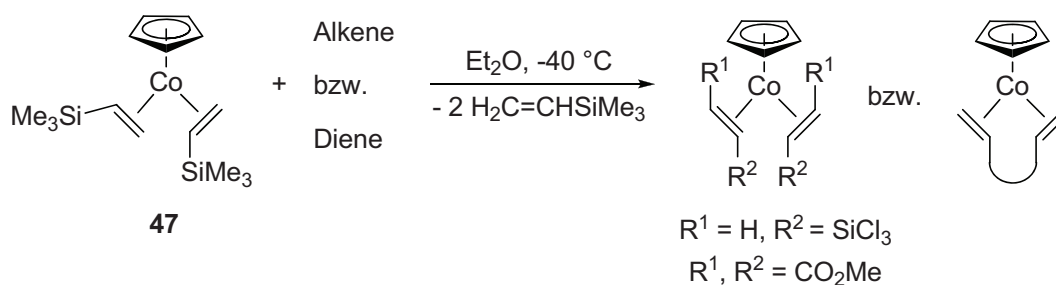
6.2.2.1 η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -trimethylvinylsilan)cobalt(I) (**47**)^[129]



Cobaltocen (**39**) (500 mg, 2.6 mmol) wurde in Et₂O (10 mL) gelöst, mit Kalium (109 mg, 2.8 mmol) versetzt und unter Rühren bei -78 °C das Trimethylvinylsilan (1.8 g, 18.2 mmol) mit einer Spritze über 30 s zugetropft. Die braune Suspension rührte anschließend fünf Tage bei -78 °C. Nach Beendigung der Reaktion konnte das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und erneut in 10 mL *n*-Pentan gelöst werden. Danach wurde das CpK abfiltriert (G4), das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Ausbeute: 678 mg (2.1 mmol, 80%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, -50 °C): δ = -1.63 (t, ³*J*(H,H) = 12.7 Hz, 2H, CHSi), 0.07 (s, 18H, SiCH₃), 2.26 (d, ³*J*(H,H) = 10.6 Hz, 2H, *cis*-CH₂), 2.49 (d, ³*J*(H,H) = 14.6 Hz, 2H, *trans*-CH₂), 4.69 (s, 5H, C₅H₅) ppm. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz, -50 °C): δ = -0.6 (s, Si(CH₃)), 40.1 (s, CH₂), 49.3 (s, CHSi), 83.0 (s,

C_5H_5) ppm. ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 79 MHz, $-50\text{ }^\circ C$): $\delta = 0.94$ ($SiCH_3$) ppm. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich aus einer gesättigten Lösung von **47** in Diethylether bei $-40\text{ }^\circ C$ gewinnen.

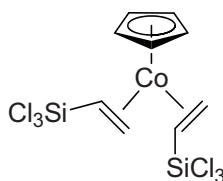
6.2.2.2 Substitutionsreaktionen mit dem CpCo-Alken-Komplex **47**^[129]



Allgemeine Reaktionsbedingungen

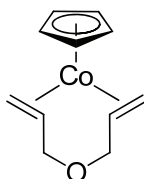
Zu einer Lösung aus η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -trimethylvinylsilan)cobalt(I) (**47**) (0.2 M, 1.0 mmol) in Et_2O wurde ein Überschuss des entsprechenden Alkens gegeben und anschließend bei $-30\text{ }^\circ C$ gerührt. Nach fünf Minuten destilliert man das Lösungsmittel im Hochvakuum ab und trocknet den Rückstand im HV.

6.2.2.3 η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -trichlorovinylsilan)cobalt(I) (**60**)^[129]



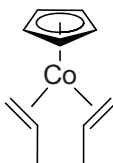
Ausbeute: 443 mg, 1.0 mmol (quant.). 1H -NMR (25 $^\circ C$, C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = -1.50$ (dd, $^3J(H,H) = 14.7$, $^3J(H,H) = 10.7$ Hz, 2H, $CHSi$), 2.17 (d, $^3J(H,H) = 10.6$ Hz, 2H, *cis*- CH_2), 2.61 (d, $^3J_{H,H} = 14.1$ Hz, 2H, *trans*- CH_2), 4.53 (s, 5H, C_5H_5) ppm. ^{13}C -NMR (25 $^\circ C$, C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = 41.4$ (s, CH_2), 46.2 ($CHSi$), 87.0 (s, C_5H_5) ppm. ^{29}Si -NMR ($-50\text{ }^\circ C$, CD_2Cl_2 , 79 MHz) $\delta = 5.31$ ($SiCl_3$) ppm.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **60** in Diethylether bei $-40\text{ }^\circ C$ erhalten.

6.2.2.4 η^5 -Cyclopentadienyl- $[\eta^4$ -3-allyloxy(prop-1-en)]cobalt(I) (61**)^[129]**

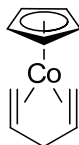
Ausbeute: 222 mg, 1.0 mmol (quant.). $^1\text{H-NMR}$ (20 °C, CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 0.64$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz, 2H, *trans*- CH_2), 2.85 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, *cis*- CH_2), 3.00-3.19 (m, 2H, CH), 3.21-3.36 (m, 2H, CH_2), 3.43-3.61 (m, 2H, CH_2), 4.71 (s, 5H, C_5H_5) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (20 °C, CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta = 32.9$ (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 42.4 (s, CH), 69.5 (s, CH_2), 86.1 (s, C_5H_5) ppm. MS (CI, positiv, Isobutan): 99 [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}^+$], 124 [$\text{CpCo} + \text{H}^+$], 223 [MH^+].

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **61** in Diethylether bei -40 °C erhalten werden.

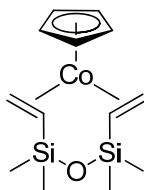
5.2.2.5 η^5 -Cyclopentadienyl-(η^4 -hexa-1,5-dien)cobalt(I) (62**)^[129]**

Ausbeute: 206 mg, 1.0 mmol (quant.). $^1\text{H-NMR}$ (-21 °C, CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 0.85$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz, 2H, *trans*- CH_2), 0.92-1.10 (m, 2H, CH_2), 2.17 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2H, *cis*- CH_2), 3.75-3.91 (m, 2H, CH), 4.51 (s, 5H, C_5H_5) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (-21 °C, CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta = 33.5$ (s, CH_2), 39.4 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 63.9 (s, CH), 84.5 (s, C_5H_5) ppm. MS (CI, positiv, Isobutan): 83 [$\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H}^+$], 207 [MH^+].

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **62** in Diethylether bei -40 °C erhalten werden.

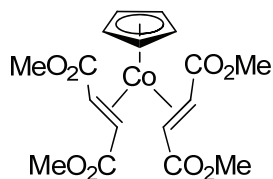
6.2.2.6 η^5 -Cyclopentadienyl-(η^4 -penta-1,4-dien)cobalt(I) (63)^[129]

Ausbeute: 192 mg, 1.0 mmol (quant.). ^1H -NMR (-50 °C, CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 0.16 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9 Hz, 2H, *trans*- CH_2), 1.04 (dt, $^3J(\text{H,H})$ = 4.3 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 11.9 Hz, 1H, CH_2), 1.58 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 2H, *cis*- CH_2), 2.80-2.90 (m, 1H, CH_2), 2.90-3.02 (m, 2H, CH), 4.69 (s, 5H, C_5H_5) ppm. ^{13}C -NMR (-50 °C, CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ = 17.2 (s, ($\text{HC}=\text{CH}_2$)), 28.8 (s, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 36.5 (CH_2), 81.7 (s, C_5H_5) ppm. MS (CI, positiv, Isobutan): 127 [$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8)^+$], 193 [MH^+].

5.2.2.7 η^5 -Cyclopentadienyl-(η^4 -1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyl-disiloxan)cobalt(I) (64)^[129]

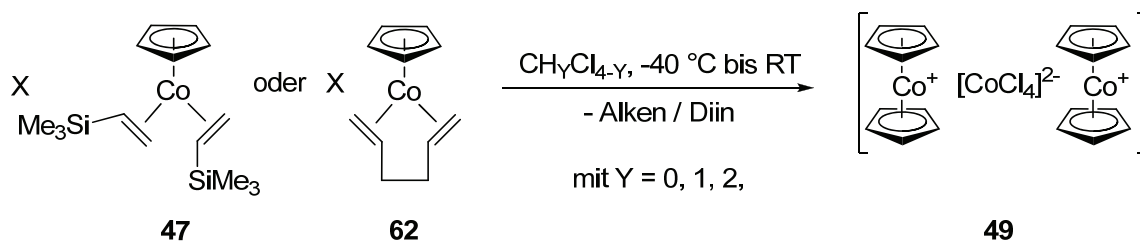
Ausbeute: 310 mg, 1.0 mmol (quant.). ^1H -NMR (-50 °C, CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = -0.15 (s, 6H, SiCH_3), 0.36 (s, 6H, SiCH_3), 1.08 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.2 Hz, 2H, CH), 1.34 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.9 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 15.7, 2H, *trans*- CH_2), 3.51 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 11.9 Hz, 2H, *cis*- CH_2), 4.63 (s, 5H, C_5H_5) ppm. ^{13}C -NMR (-50 °C, CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ = -0.1 (s, (SiCH_3)), 24.0 (s, (SiCH_3)), 29.4 (s, $\text{SiHC}=\text{CH}_2$), 44.8 ($\text{SiHC}=\text{CH}_2$), 85.2 (s, C_5H_5) ppm. ^{29}Si -NMR (-50 °C, CD_2Cl_2 , 79 MHz) δ = 6.16 ppm. MS (CI, positiv, Isobutan): 124 [$\text{CpCo} + \text{H}^+$], 188 [$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSi}_2 + \text{H}^+$], 311 [MH^+].

6.2.2.8 η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -fumarsäuredimethylester)cobalt(I) (**65**)^[129]



Ausbeute: 62 mg, 0.15 mmol (15%). $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, C_6D_6 , 300 MHz): δ = 2.07 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 11.9 Hz, 2H, CH), 3.26 (s, 6H, CH_3), 3.62 (s, 6H, CH_3), 4.73 (s, 5H, C_5H_5) ppm. MS (ESI): 435 [$\text{M} + \text{Na}^+$], 291 [$\text{M-C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{Na}^+$]. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **65** in Diethylether bei -40 °C erhalten werden.

6.2.2.9 Umsetzungen der CpCo(I)-Alken-Komplexe **47** und **62** in chlorierten Lösungsmitteln

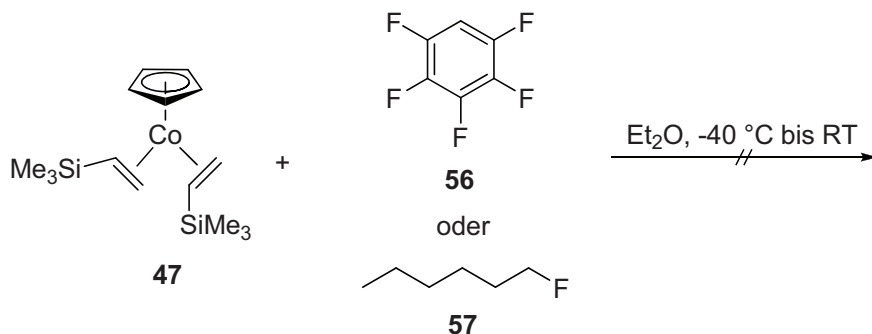


Allgemeine Reaktionsbedingungen

Eine Lösung von **47** oder **62** (0.32 mmol) in Et_2O (2 mL) kühlt man auf -78 °C und versetzt diese dann tropfenweise mit dem chlorierten Lösungsmittel (CCl_4 , CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2). Wenn die rote Lösung anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurde, färbte diese sich langsam grün. Nach 60-minütigem Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. MS (ESI, positiv): 189.0109 [Cp_2Co] $^+$. (ESI, negativ): 163.8411 [CoCl_3] $^-$.

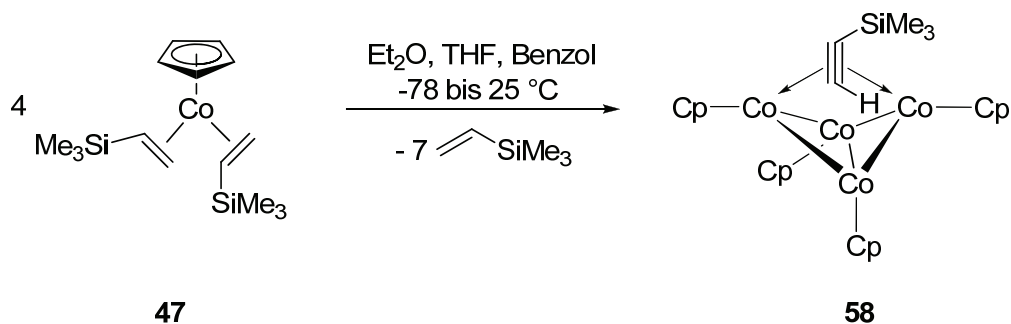
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ließen sich aus einer gesättigten Lösung von **49** in EtOH bei -4 °C gewinnen. Die strukturellen Parameter entsprechen denen bereits publizierter Daten.^[83]

6.2.2.10 Umsetzungen des CpCo(I)-Alken-Komplexes **47** mit den fluorierten Verbindungen **56** und **57**



Zu einer gekühlten (-40 °C) Lösung von reinem **56** oder **57** wurde eine Lösung von **47** (52 mg, 0.16 mmol) in Et₂O (2 mL) tropfenweise zugegeben. Die Lösung rührte 2 h bei -40 °C und anschließend 80 h bei RT. In den ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren konnte kein Umsatz von **56** oder **57** detektiert werden.

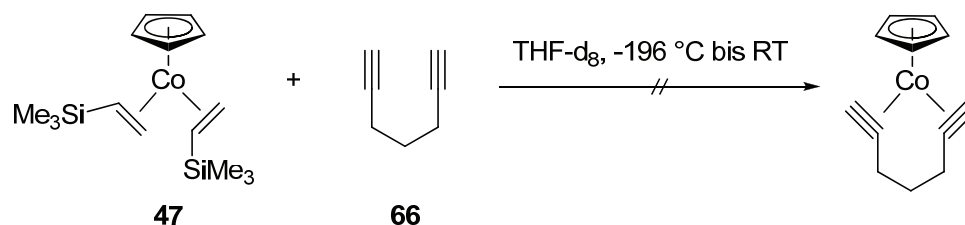
6.2.2.11 Umsetzungen des CpCo(I)-Alken-Komplexes **47** in organischen Lösungsmitteln zu **58**



Eine Lösung von **47** (103 mg, 0.32 mmol) in Et₂O (2 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit dem organischen Lösungsmittel (THF oder Benzol) versetzt. Erwärmte man die rote Lösung anschließend auf Raumtemperatur, so färbte sich die Lösung langsam braunschwarz. Nach 30 Minuten Rühren sind die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck abdestilliert, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet, in *n*-Hexan aufgenommen und schließlich fraktioniert kristallisiert worden. Ausbeute an **58**: 17 mg (0.028 mmol, 36%). ¹H-NMR (-20 °C, THF-d₈, 300 MHz): δ = 0.01 (s, 9H, SiCH₃), 4.67 (s, 10H, C₅H₅), 4.82 (bs, 10H, C₅H₅), 8.96 (s, 1H, CH) ppm. MS (EI): 594 [MH⁺] (83), 528 [MH⁺ - Cp] (100), 470 [MH⁺ - CpCo] (28), 370 [(CpCo)₃] (21), 189 [Cp₂Co] (73). HRMS (ESI): ber. für [C₂₅H₃₀Co₄Si]⁺: 593.9445. gef.: 593.9446.

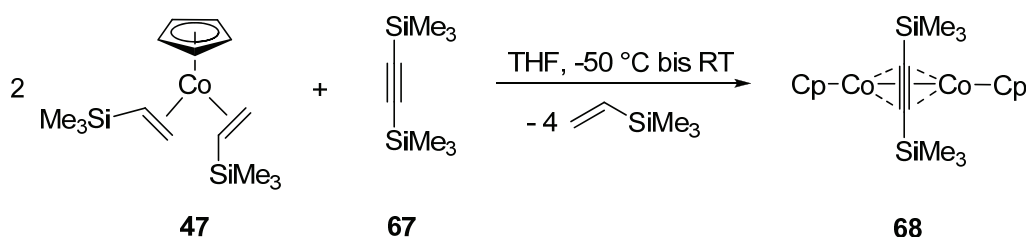
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle sind aus einer gesättigten Lösung von **58** in *n*-Hexan bei -4 °C erhalten worden. Die strukturellen Parameter ähneln denen bereits publizierter, analoger Verbindungen.^[87, 90]

6.2.2.12 Umsetzung des CpCo(I)-Alken-Komplexes **47** mit 1,6-Heptadien (**66**)



Eine Lösung von **47** (81 mg, 0.25 mmol) in THF-*d*₈ (0.5 mL) wurde in ein NMR-Röhrchen gefüllt und bei -196 °C (liq. N₂) eingefroren. Zu dieser gefrorenen Lösung ist dann das Alkin **66** (23 mg, 0.25 mmol) mit einer Spritze zugegeben und eine mögliche Reaktion beim Auftauen mittels spektroskopischer Methoden kontinuierlich verfolgt worden (¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie). Das Auftreten von aromatischen Resonanzen deutet darauf hin, dass der [2+2+2]-Cycloadditionszyklus durchlaufen wurde und keine Intermediate beobachtet werden konnten.

6.2.2.13 Umsetzungen des CpCo(I)-Alken-Komplexes **47** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**67**) zu **68**

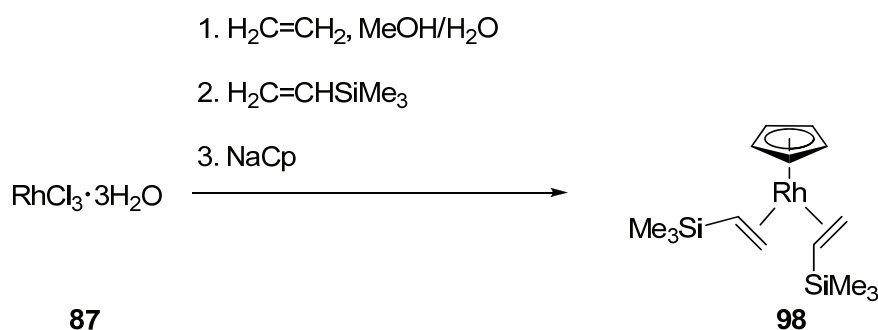


Zu einer Lösung von **47** (52 mg, 0.16 mmol) in THF (4 mL) wurde bei -50 °C eine Lösung aus **67** (544 mg, 3.2 mmol) in THF (3 mL) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung rührte anschließend 60 Minuten bei dieser Temperatur und wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei RT wurden die flüchtigen Bestandteile unter verringertem Druck abdestilliert und der Rückstand im HV getrocknet. Ausbeute an **68**: 14 mg (0.033 mmol, 40%). ¹H-NMR (20 °C, THF-*d*₈, 100 MHz): δ = 0.00 (s, 18H, SiCH₃), 4.12

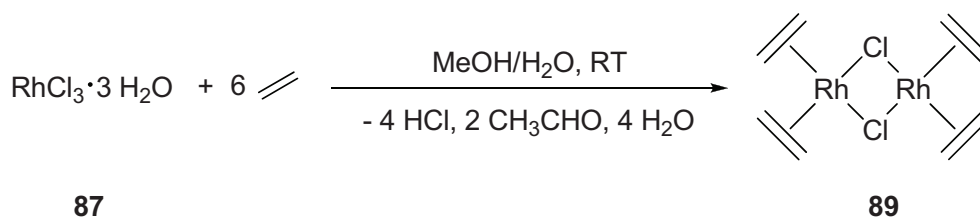
(s, 10H, C_5H_5) ppm. ^{13}C -NMR (20 °C, THF- d_8 , 75 MHz): δ = 0.0 (s, (SiCH₃)), 87.0 (s, C_5H_5) ppm.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **68** in Et₂O bei -40 °C erhalten werden.

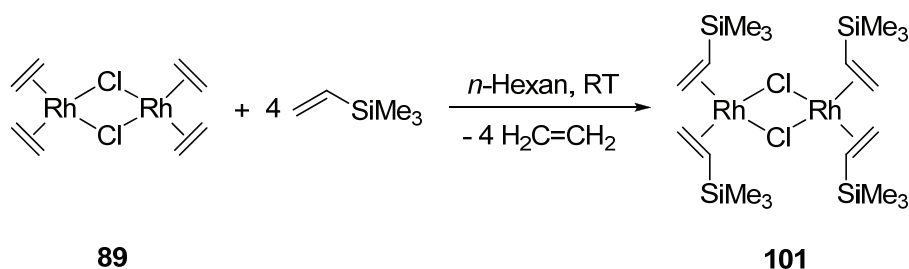
6.2.3 Darstellung und Charakterisierung der Rhodium-Verbindungen



6.2.3.1 Di- μ -chlorido-tetrakis(η^2 -ethen)dirhodium(I) (**89**)^[130]

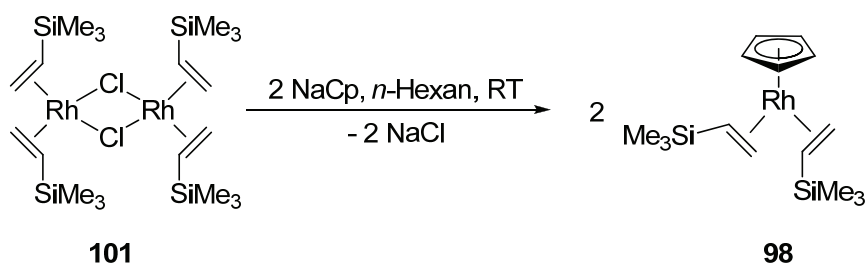


Die Synthese von **89** ist nach einer in der Literatur beschriebenen Vorschrift realisiert worden.^[111a, 130] Dabei wurde RhCl₃·3H₂O (**87**) (1.0 g, 3.8 mmol) in einer Mischung aus Wasser (2 mL) und Methanol (25 mL) gelöst und die Lösung bei RT unter einer Atmosphäre von Ethen (1 bar) für 24 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion dekantiert man das Lösungsmittel ab und der rote Rückstand wurde dann zweimal mit kaltem MeOH gewaschen. Nach der Trocknung im Hochvakuum konnten 350 mg von **89** erhalten werden (0.90 mmol, 71%).

6.2.3.2 Di- μ -chlorido-tetrakis(η^2 -trimethylvinylsilan)dirhodium(I) (**101**)

Die Synthese von **101** erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[112a, 130] Zu einer gerührten Lösung von **89** (330 mg, 0.85 mmol) in *n*-Hexan wurde ein Überschuss an Trimethylvinylsilan (3 mL) tropfenweise bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Minuten gegeben. Diese Lösung rührte man dann für 3.5 h und destillierte das Lösungsmittel sowie die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab. Der orangefarbene Rückstand (**101**) wurde in 98% (450 mg, 0.83 mmol) Ausbeute erhalten.

Anal.: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 20 °C): δ = 0.43 (s, 36H, SiCH_3), 0.96 (dd, 4H, 3J = 15.0 Hz, 3J = 11.0 Hz, $\text{Me}_3\text{SiHC}=\text{CH}_2$), 3.24 (d, 4H, 3J = 11.0 Hz, *cis*- $\text{Me}_3\text{SiHC}=\text{CH}_2$), 3.76 (d, 4H, 3J = 15.0 Hz, *trans*- CH_2) ppm.

6.2.3.3 η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -trimethylvinylsilan)rhodium(I) (**98**)

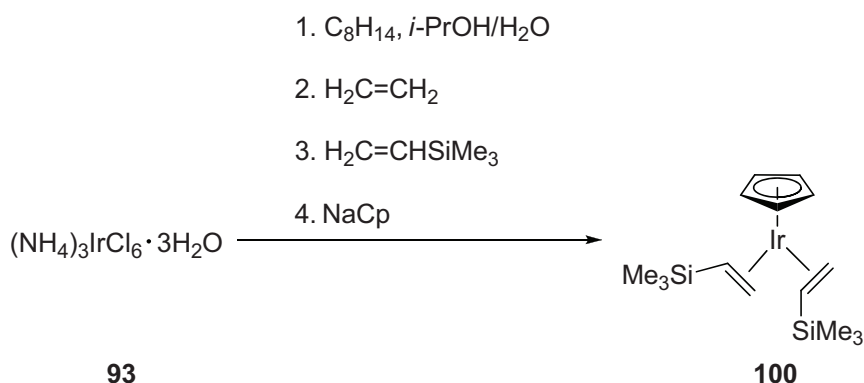
Zu einer gerührten Lösung von **101** (230 mg, 0.4 mmol) in Et_2O wurde eine Lösung von CpNa (1.0 mmol, 0.5 mL, 2 M) in *n*-Hexan innerhalb von 30 s tropfenweise zugegeben. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbe Suspension abfiltriert (G4). Das Lösungsmittel wurde dann im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand im HV getrocknet. Ausbeute: 277 mg (0.72 mmol, 90%).^[130]

Anal.: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 20 °C): δ = -0.34 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 14 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^2J(\text{Rh,H})$ = 0.7 Hz, 2H, *CHSi*), 0.10 (s, 18H, SiCH_3), 2.25 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.0 Hz, $^2J(\text{Rh,H})$ = 0.7 Hz, 2H, *cis*- CH_2), 2.84 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 14.0 Hz, $^2J(\text{Rh,H})$ = 1 Hz, 2H, *trans*- CH_2), 4.99 (d,

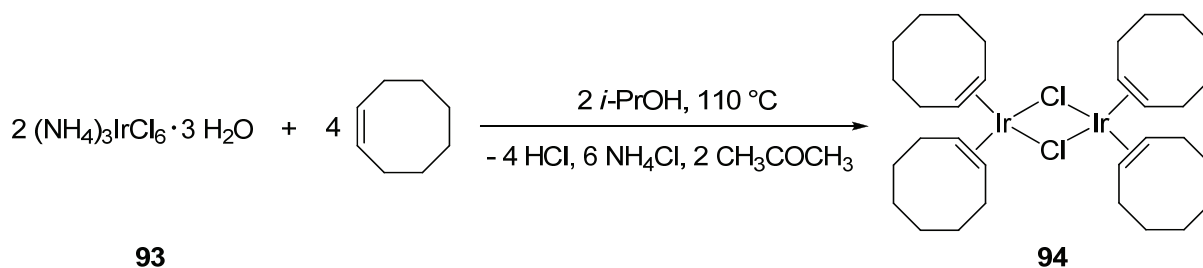
$^2J(\text{Rh},\text{H}) = 0.5 \text{ Hz}$, 5H, C_5H_5) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz, 20 °C): $\delta = -0.5$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)$), 39.0 (d, $^1J(\text{Rh},\text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$, CH_2), 52.9 (d, $^1J(\text{Rh},\text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$, CHSi), 87.4 (d, $^1J(\text{Rh},\text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$, C_5H_5) ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6 , 79 MHz, 20 °C): $\delta = -0.18$ (s, SiCH_3) ppm. MS (EI): 368 [M^+] (3.5), 268 [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{C} = \text{CHSiMe}_3$] (100), 168 [$\text{M}^+ - 2(\text{H}_2\text{C} = \text{CHSiMe}_3)$] (92.9). Smp. 95-96 °C.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer gesättigten Lösung von **98** in Ethanol und Dichlormethan bei -4 °C erhalten werden.

6.2.4 Darstellung und Charakterisierung der Iridium-Verbindungen



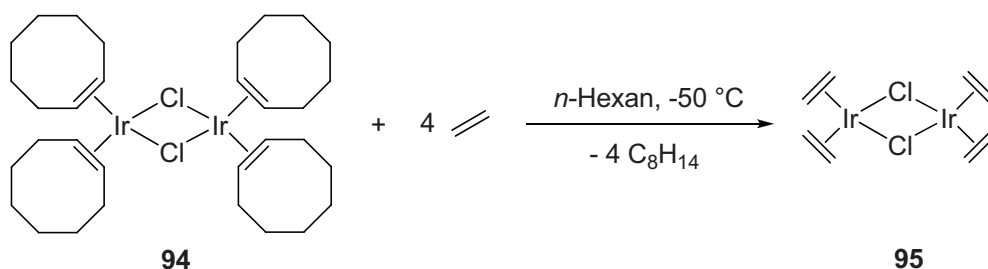
6.2.4.1 Di- μ -chlorido-tetrakis(η^2 -cycloocten)diiridium(I) (**94**)^[130]



Eine Lösung von $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**93**) (450 mg, 1.0 mmol) in *i*-PrOH (3 mL) und Wasser (9 mL) wurde mit einem Überschuss an Cycloocten (2 mL) versetzt und fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt ist, nimmt man die überstehende Lösung mit einer Spritze ab. Die Trocknung des roten Rückstandes führte zur Isolierung von 139 mg von **94** (0.15 mmol, 31%).

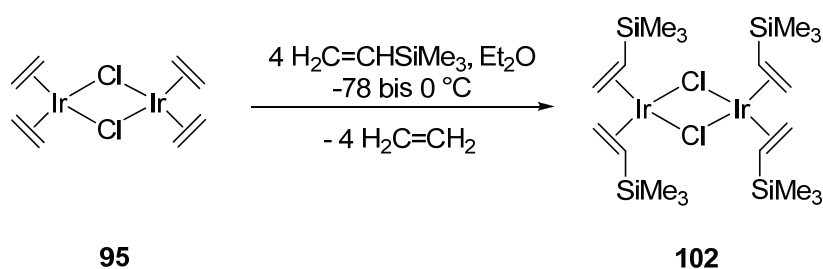
Anal.: Die registrierten ^1H -NMR-Resonanzen von **94** entsprechen den in der Literatur angegebenen.^[111b]

6.2.4.2 Di- μ -chlorido-tetrakis(η^2 -ethen)diiridium(I) (**95**)^[130]



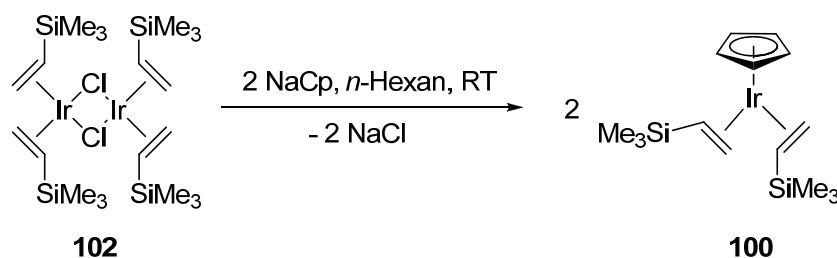
Eine Lösung von **94** (139 mg, 0.15 mmol) wurde in *n*-Hexan (10 mL) gelöst, auf -50 °C gekühlt und anschließend Ethen mit 1 bar Überdruck zwei Stunden durch die Lösung geleitet. Danach konnte die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen und der farblose Rückstand im HV getrocknet werden. Das Rohprodukt von **95** wurde frisch weiterverarbeitet.

6.2.4.3 Di- μ -chlorido-tetrakis(η^2 -trimethylvinylsilan)diiridium(I) (**102**)^[130]



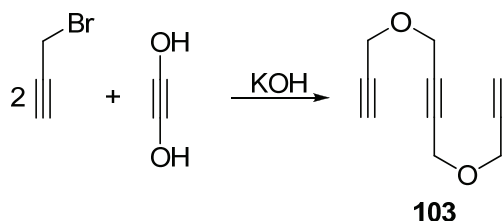
Die frisch hergestellte Verbindung **95** wurde in Et₂O (10 mL) gelöst und bei -78 °C ein Überschuss an Trimethylvinylsilan (2 mL) zugegeben. Nach zwei Minuten Reaktionszeit ist dann die Lösung auf 0 °C erwärmt und weitere 1.5 h gerührt worden. Danach destillierte man das Lösungsmittel ab und trocknete den Rückstand im HV. Ausbeute über 2 Stufen: 53% (68 mg, 0.08 mmol).

Anal.: ¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 20 °C): δ = 0.35 (s, 36H, SiCH₃), 1.04-1.14 (m, 4H, CHSiCH₃), 2.54 (dd, 4H, ³*J* = 11 Hz, ²*J*_{Ir,H} = 0.8 Hz, *cis*-CH₂), 3.61 (d, 4H, ³*J* = 14 Hz, *trans*-CH₂) ppm.

6.2.5.4 η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -trimethylvinylsilan)iridium(I) (**100**)^[130]

Zu einer Lösung von **102** (170 mg, 0.2 mmol) in *n*-Hexan (5 mL) und Benzol (10 mL) wurde eine Lösung von CpNa (0.2 mL, 0.4 mmol, 2 M) in *n*-Hexan bei Raumtemperatur innerhalb von 30 s zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur kann die gelbe Suspension abfiltriert (G4) und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert werden. Ausbeute: 47% (86 mg, 0.18 mmol).

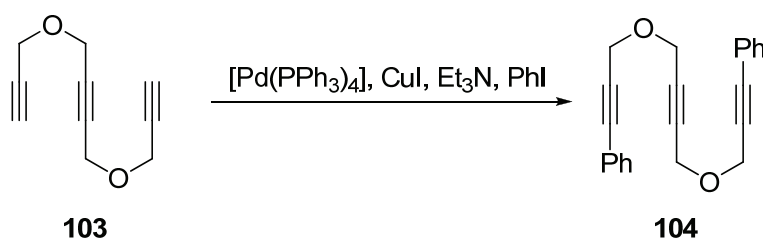
Anal.: ^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 25 °C): δ = -0.68 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 12 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 10 Hz, 2H, CHSi), 0.09 (s, 18H, SiCH₃), 1.73 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 10 Hz, 2H, *cis*-CH₂), 2.69 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 12 Hz, 2H, *trans*-CH₂), 4.90 (s, 5H, C₅H₅) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 25 °C): δ = 0.5 (s, Si(CH₃)), 19.3 (s, CH₂), 34.1 (s, CHSi), 82.4 (s, C₅H₅) ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6 , 79 MHz, 25 °C): δ = 1.21 (s, SiCH₃) ppm. MS (CI, positiv, Isobutan): 458 [M^+] (**100**). Smp. 102-103 °C.

6.3. Darstellung der Substrate **103**, **104** und **107**6.3.1 Synthese von 1,4-Di(propargyloxy)but-2-in (**103**)

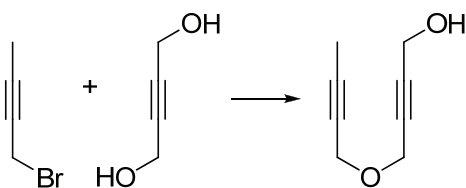
Die Verbindung **103** ist nach aus der Literatur bekannten modifizierten Synthesen dargestellt worden.^[19, 28a] Das 2-Butin-1,4-diol (13.3 g, 154 mmol) wurde in DMSO (50 mL) gelöst, eine Lösung von KOH (20.7 g, 370 mmol) in Wasser (15 mL) tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben und nachdem die Lösung 30 min rührte, bei 0 °C eine Lösung aus Propargylbromid (44.1 g, 41.2 mL, 370 mmol, 80% in Toluol V/V) in DMSO (20 mL) zu-

getropft. Die Reaktionsmischung erwärmte man dann für 5 h auf 70 °C und rührt 14 h bei Raumtemperatur. Die gelbe Suspension wurde mit Wasser versetzt, mit Ethylacetat (3× 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Die nachfolgende Filtration (G4) und das Abdestillieren des Lösungsmittels führten zu einem gelben Öl. Nach dem Trocknen am HV (8·10⁻² mbar und 70-80 °C) wurde **103** als farbloses Öl erhalten (21.9 g, 135 mmol, 88%). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen entsprechen den in der Literatur angegebenen.^[19, 28a]

6.3.2 Synthese von 1,4-Bis(3-phenyl(propargyloxy)but-2-in (104)

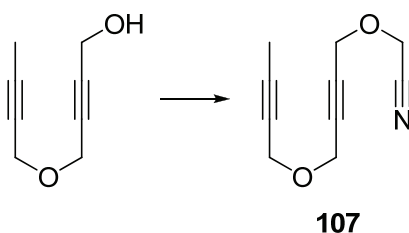


In einem 250 mL Schlenk-Kolben wurden [Pd(PPh₃)₄] (347 mg, 0.30 mmol, 2 mol-%) sowie CuI (143 mg, 0.75 mmol, 5 mol-%) eingewogen und mehrere Male mit Argon sekuriert. Danach gab man Triethylamin (130 mL), **103** (2.4 g, 15 mmol) und Phenyliodid (4.4 mL, 39 mmol, 2.6 Äq.) mit einer Spritze unter ständigem Rühren zu. Nach vollständiger Zugabe des Phenyliodids, folgte eine Erwärmung der Suspension für 12 h auf 40 °C und anschließendes Abkühlen auf RT. Nach der Zugabe einer gesättigten NH₄Cl-Lösung und Extraktion mit Ethylacetat (3×50 mL), sind die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet worden. Nachfolgende Filtration (G4) und säulenchromatographischen Trennung (Ethylacetat / *n*-Hexan 20:80 V/V) ergab **104** als farbloses Öl (4.0 g, 12,7 mmol, 85%). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen entsprechen den in der Literatur angegebenen.^[19]

6.3.3 Synthese von 1-Hydroxy-5-oxanona-2,7-diin (**107**)^[115]

1-Hydroxy-5-oxanona-2,7-diin (**107**) ist nach einer aus der Literatur bekannten modifizierten Synthese dargestellt worden.

Im ersten Schritt wurde KOH (14.2 g, 254.9 mmol, 5 Äq.) in DMSO (150 mL) suspendiert und bei RT mit 1-Brom-but-2-in (6.7 g, 50.9 mmol) versetzt. Anschließend gab man das 2-Butin-1,4-diol (21.9 g, 254.9 mmol, 5 Äq.) als Lösung in DMSO tropfenweise zur Reaktionsmischung und rührte weitere 3 h. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt, mit CH₂Cl₂ (3×) gewaschen, die wässrige Phase mit HCl (40 mL, 6 N) angesäuert und nochmals mit CH₂Cl₂ (3×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (6×) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nachdem die Suspension filtriert (G4) und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt wurde, ist der feste Rückstand fraktioniert kristallisiert worden (Kugelrohr, 2.8·10⁻² mbar, 160 °C). Ausbeute: 77% (27.0 g, 196 mmol). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen entsprechen den in der Literatur angegebenen.^[131]

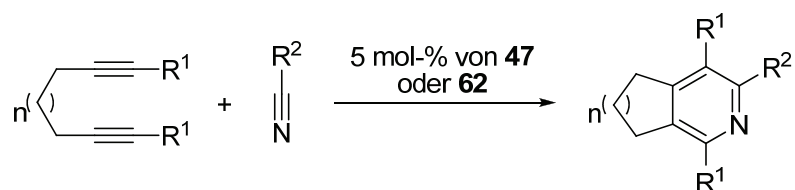


Der zweite Syntheseschritt verläuft ebenfalls nach einer literaturanalogen, modifizierten Vorschrift.^[131]

Das 1-Hydroxy-5-oxanona-2,7-diin (2.7 g, 19.5 mmol) wurde in DMF (15 mL) gelöst und zu einer Suspension von NaH (1.2 g, 29.3 mmol, 60% suspendiert in Paraffinöl, 1.5 Äq.) in trockenem DMF (25 mL) bei 0 °C gegeben. Die Suspension färbte sich gelb und eine Gasentwicklung (H₂) konnte beobachtet werden. Nachdem die Reaktionsmischung bei RT 1 h rührte, kühlte man auf 0 °C und tropfte eine Lösung aus Bromacetonitril (2.8 g, 26.5 mmol, 1.35 Äq.) in DMF (7 mL) zu. Nachdem die Reaktionsmischung 20 h bei RT rührte, wurde Wasser zugegeben und anschließend mit Et₂O (5×) extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen sind mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert worden. Der Rückstand ist anschließend im HV getrocknet und säulenchromatographisch (Eluent: Ethylacetat/*n*-Hexan 6:1 und anschließend 2:1 V/V) von Nebenprodukten gereinigt worden. Die Verbindung **107** kann mit 33% Ausbeute (1.1 g, 6.4 mmol) erhalten werden (das 1-Hydroxy-5-oxanona-2,7-diin konnte zu 59% zurückgewonnen werden). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen entsprechen den in der Literatur angegebenen.^[131]

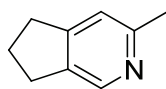
6.4 [2+2+2]-Cycloaddition von Diinen und Nitrilen mit den CpCo(I)-Alken-Komplexen **47** und **62**



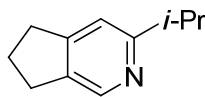
Allgemeine Reaktionsbedingungen^[129]

Das entsprechende Diin (**66**, **73** oder **74**, 1.0 mmol) sowie das Nitril (2.0 mmol) wurden in THF (4 mL) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Eine Lösung vom Komplex **47** oder **62** (0.05 mmol) in Et_2O (0.25 mL) setzte man anschließend zur Substratlösung tropfenweise zu. Nach Beendigung der Reaktionen konnten die Produkte (**75-79**) durch säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/ EtOAc 6:1 V/V) als Feststoff erhalten werden. Die Reaktionsbedingungen und -zeiten hängen von dem jeweils verwendeten Präkatalysatorkomplex ab (**47**: 0 °C, 30 min und **62**: 40 °C, 2h).

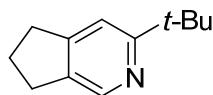
6.4.1 1-Methyl-6,7-dihydro-5*H*-cyclopenta[*c*]pyridin (**75**)^[129]



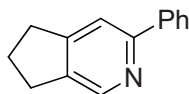
Farbloser Feststoff, Ausbeute: 77 mg, 0.57 mmol (57%) mit **47**. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.01 (qt, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 2.45 (s, 3H, CH_3), 2.79 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 2.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H, CH_2), 6.97 (s, 1H, CH), 7.21 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 23.9, 25.1, 29.9, 32.6, 119.6, 137.3, 144.2, 154.8, 155.3 ppm. HRMS (ESI): ber. für $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$: 134.0964. gef.: 134.0965.

6.4.2 1-Isopropyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[c]pyridin (76)^[129]

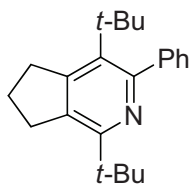
Gelbes Öl, Ausbeute: 140 mg (0.86 mmol, 86%) mit **47**. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.22 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2.02 (qt, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, CH₂(CH₂)₂), 2.82 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 4H, CH₂), 2.99 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1H, CH), 7.01 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.30 (s, 1H, CH=N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 22.8, 25.1, 29.9, 32.7, 35.9, 116.8, 137.6, 144.2, 154.9, 164.6 ppm. HRMS (ESI): ber. für [C₁₁H₁₆N]⁺: 162.1277, gef.: 162.1278.

6.4.3 3-tert-Butyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[c]pyridin (77)^[129]

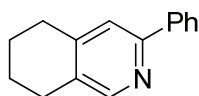
Gelbes Öl, Ausbeute: 125 mg (0.71 mmol, 71%) mit **47**. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.04 (qt, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, CH₂(CH₂)₂), 2.84 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 4H, CH₂), 7.21 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.38 (s, 1H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 25.1, 29.9, 30.4, 33.0, 37.1, 115.7, 137.5, 143.3, 155.6, 166.2 ppm. HRMS (ESI): ber. für [C₁₂H₁₈N]⁺: 176.1434, gef.: 176.1435.

6.4.4 3-Phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[c]pyridin (72)^[129]

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 179 mg (0.92 mmol, 92%) mit **47** und 192 mg (0.98 mmol 98%) mit **62**. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.11 (qt, ³J(H, H) = 7.5 Hz, 2H, CH₂(CH₂)₂), 2.90-2.97 (m, 4H, CH₂), 7.32-7.43 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.58 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.89-7.93 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.51 (s, 1H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 25.1, 30.1, 33.0, 117.5, 127.2, 128.9, 129.1, 139.7, 143.9, 154.6, 156.7 ppm. HRMS (ESI): ber. für [C₁₄H₁₄N]⁺: 196.1121, gef.: 196.1121.

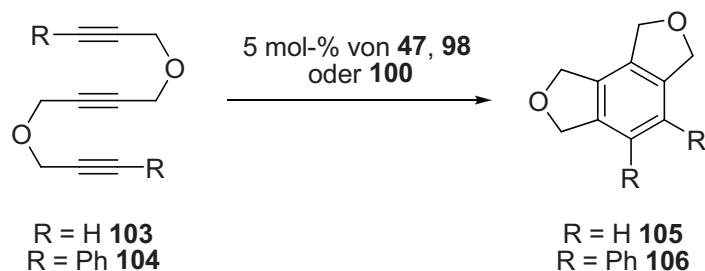
6.4.5 1,4-Di-*tert*-butyl-3-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-cyclopenta[*c*]pyridin (78)^[129]

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 162 mg (0.53 mmol, 53%) mit **47** und 94 mg (0.32 mmol, 31%) mit **62**. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.34 (s, 9H, C_{Ar}(CH₃)₃), 1.54 (qt, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, CH₂(CH₂)₂), 2.69 (t, 2H, ³J(H,H) = 7.0 Hz, CH₂), 2.75 (t, 2H, ³J(H,H) = 7.0 Hz, CH₂), 6.98-7.10 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.34-7.39 (s, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 26.6, 29.6, 31.4, 32.4, 35.8, 36.2, 38.0, 126.8, 127.5, 127.8, 129.7, 135.0, 137.2, 147.4, 154.0, 155.1, 158.9 ppm. HRMS (ESI): ber. für [C₂₂H₃₀N]⁺ 308.2373, gef.: 308.2372.

6.4.6 3-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-isochinolin (79)^[129]

Gelbes Öl, Ausbeute: 96 mg (0.46 mmol, 46%) mit **47** und 132 mg (0.63 mmol 63%) mit **62**. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.73-1.78 (m, 4H, CH₂), 2.66-2.76 (m, 4H, CH₂), 7.25-7.41 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.83-7.89 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.30 (s, 1H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 22.4, 22.7, 26.1, 29.1, 121.0, 126.8, 128.6, 128.7, 132.0, 139.1, 147.6, 149.6, 154.0 ppm. HRMS (ESI): ber. für (C₁₅H₁₅N)⁺ 209.1199, gef.: 209.1196.

6.5 [2+2+2]-Cycloaddition der Triine 103 und 104 mit $\text{CpM}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2$ (M = Co, Rh, Ir)

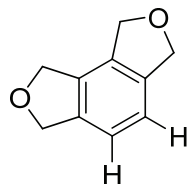


Allgemeine Reaktionsbedingungen^[130]

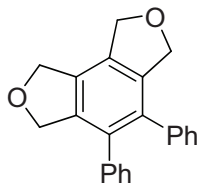
Das entsprechende Triin (**103** bzw. **104**, 1.0 mmol) wurde in THF (4 mL) gelöst und unter Rühren mit einer Lösung des Komplexes **47**, **98** bzw. **100** (0.05 mmol) in Et₂O (0.25 mL) tropfenweise versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Produkte (**105** bzw. **106**) durch säulenchromatographische Trennung (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc 4:1 V/V) als Feststoff erhalten. Die Reaktionsbedingungen und -zeiten hängen von dem jeweils verwendeten Präkatalysatorkomplex ab und sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

| [M] | Temperatur | Reaktionszeit |
|--|------------|---------------|
| [CpCo(H ₂ C=CHSiMe ₃) ₂] 47 | 0 °C | 2-10 min |
| [CpRh(H ₂ C=CHSiMe ₃) ₂] 98 | 100 °C | 19 h |
| [CpIr(H ₂ C=CHSiMe ₃) ₂] 100 | 100 °C | 19 h |

6.5.1 1,3,6,8-Tetrahydroisobenzo[4,5-c]furan (**105**)^[130]



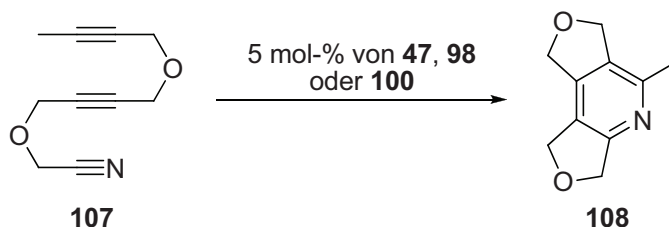
Farbloser Feststoff, Ausbeute: 48 mg (0.30 mmol, 30%) mit **47**, 88 mg (0.54 mmol, 54%) mit **98** und Spuren mit dem Komplex **100**. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.96 (s, 4H, CH₂), 5.06 (s, 4H, CH₂), 7.08 (s, 2H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 72.2, 73.5, 119.9, 132.4, 138.7 ppm.

6.5.2 4,5-Diphenyl-1,3,6,8-tetrahydroisobenzo[4,5-c]furan (106)^[130]

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 44 mg (0.14 mmol, 14%) mit **47**, 122 mg (0.39 mmol, 39%) mit **98** von **106**. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 4.92 (s, 4H, CH₂), 5.07 (s, 4H, CH₂), 6.91-6.98 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.06-7.15 (m, 4H, CH_{Ar}) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 72.9, 73.7, 126.9, 128.0, 129.5, 131.3, 134.3, 138.5, 138.8 154.0 ppm.

6.6 [2+2+2]-Cycloaddition des Cyanodiins **107** mit $[\text{CpM}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)^[130]

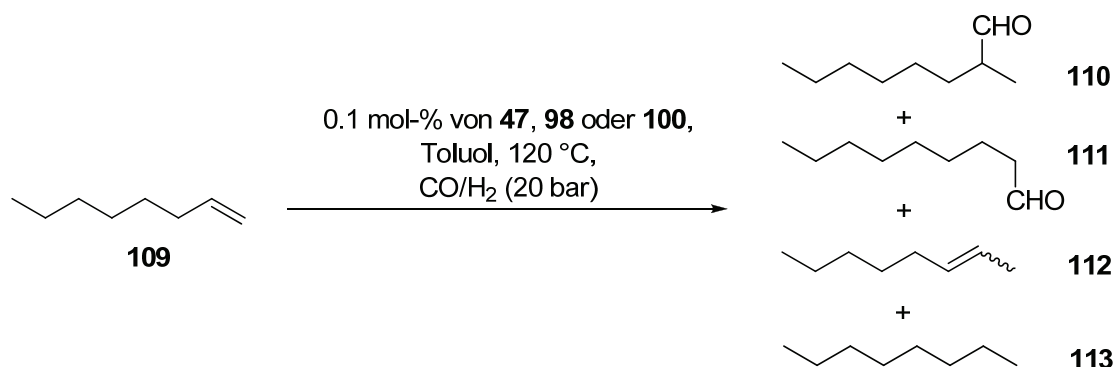
6.6.1 5-Methyl-1,3,6,8-tetrahydrodifuryl[3,4-b:3',4'-d]pyridin (**108**)^[130]



Das Cyanodiin **107** (177 mg, 1.0 mmol) wurde in 4 mL THF (in Fall von **47**) bzw. 4 mL Toluol (im Fall von **98** und **100**) gelöst und gerührt. Eine Lösung der Komplexe **47**, **98** bzw. **100** (0.05 mmol) in Et₂O (0.25 mL) wurde tropfenweise zur Substratlösung gegeben. Nach Beendigung der Reaktion (Bedingungen siehe Tabelle unten) wurde das Produkt **108** durch säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc 6:1 V/V) als gelblicher Feststoff erhalten. Ausbeute: 145 mg (0.82 mmol, 82%) mit **47**, 57 mg (0.32 mmol, 32%) mit **98** und Spuren im ¹H-NMR mit **100**. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 2.40$ (s, 3H, CH₃), 4.95-5.00 (m, 4H, CH₂), 5.01-5.06 (m, 4H, CH₂) ppm.

| Komplex | T [°C] | 108 [%] |
|------------|--------|----------------|
| 47 | 0 | 82 |
| 98 | 110 | 32 |
| 100 | 110 | Spuren |

6.7 Hydrierungen und Hydroformylierungen mit $[\text{CpM}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (M = Co, Rh, Ir)

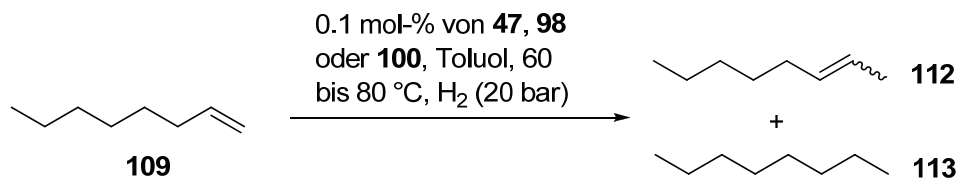


Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierungsreaktion^[130]

1-Octen (**109**) (1.1 g, 10.2 mmol) wurde jeweils zu einer Lösung aus **47** (vorgekühlt in Ether), **98**, **100**, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ oder $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{COD})]$ (0.1 mol-%) in Toluol (20 mL) gegeben. Die Reaktionsmischungen transferiert man anschließend in einen Autoklaven, der dann nach dem Einleiten von Synthesegas 2 h auf 80 °C erhitzt wird. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur (im Fall von **47** und **98** auf 120 °C sowie im Fall von **100** auf 100 °C) wurde nach 22 h der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck abgelassen. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wurde gaschromatographisch bestimmt und gegen reine Proben von **109-113** kalibriert.

| Komplex | 110/111 [%] | <i>n/iso</i> | 113 [%] | 112 [%] |
|---|--------------------|--------------|----------------|----------------|
| 47 | 7 | 50:50 | - | 29 |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | 94 | 70:30 | 5 | - |
| 98 | 65 | 37:63 | 15 | 14 |
| $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ | 92 | 40:60 | 5 | 3 |
| 100 | 6 | 67:33 | 68 | 19 |
| $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{COD})]$ | 12 | 50:50 | 88 | - |

6.8 Hydrierungen mit $[\text{CpM}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)

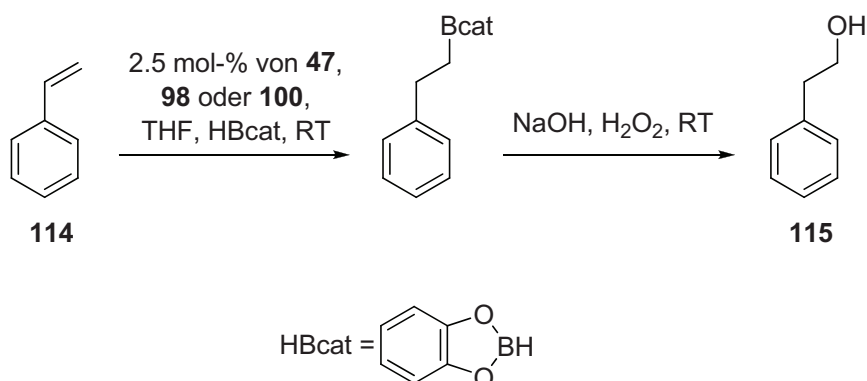


Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierungsreaktion^[130]

Das Alken **109** (1.1 g, 10.2 mmol) wurde zu einer Lösung aus **47** (vorgekühlt in Ether), **98** bzw. **100** (0.1 mol-%) in Toluol (20 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung transferiert man dann in einen Autoklaven, der nach dem Einleiten von Wasserstoff für 2 h auf 60 °C (danach auf 80 °C) erhitzt wurde. Nach 22 h bei 80 °C wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck abgelassen worden. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wurde gaschromatographisch bestimmt und gegen reine Proben von **109**, **112** und **113** kalibriert.

| Komplex | Umsatz von 109 [%] | 113 [%] | 112 [%] |
|------------|---------------------------|----------------|----------------|
| 47 | 98 | 39 | 42 |
| 98 | 100 | 100 | - |
| 100 | 76 | 66 | 10 |

6.9 Hydroborierungen mit $[\text{CpM}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)



Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Hydroborierungsreaktion^[130]

Zu einer Lösung von **114** (0.1 g, 1.0 mmol) und HBcat (0.1 mmol, 1 mL einer 1 M-Lösung in THF) wurde eine Lösung des entsprechenden Komplexes in Et_2O bzw. THF tropfenweise

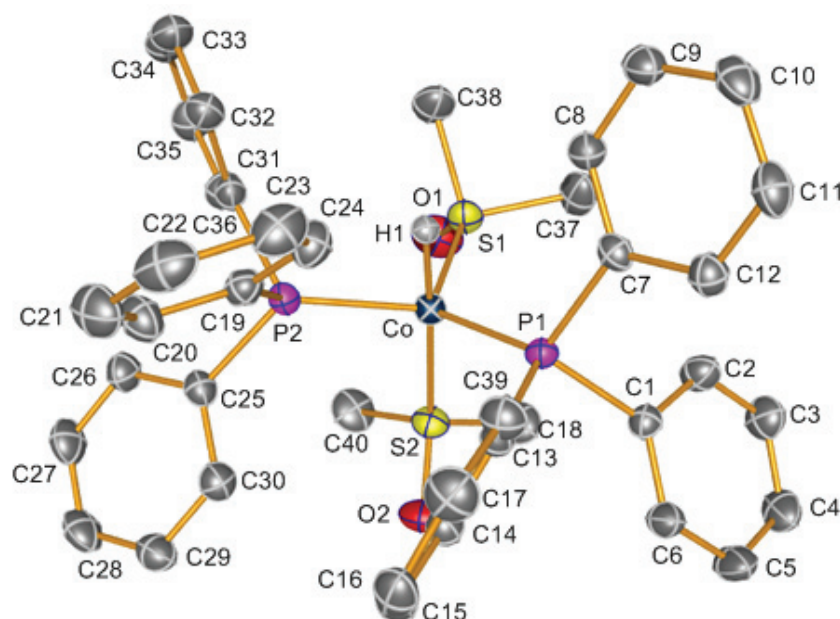
zugegeben [**47** (8 mg, 0.025 mmol) in 0.5 mL Et₂O, **98** (9 mg, 0.025 mmol) und **100** (11 mg, 0.025 mmol) jeweils in 0.5 mL THF]. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei RT gerührt und anschließend EtOH (2 mL) zugegeben. Nach 30 min versetzte man mit einer Lösung aus NaOH (2 M, 4 mL) und H₂O₂ (30%, 4 mL) und rührte weitere 3 h. Nach dieser Zeit wurde die Suspension mehrmals mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lösung und NaOH (2M) gewaschen. Anschließendes Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ und Filtration der Feststoffe (G4) mit Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung durch GC- und ¹H-NMR-Experimenten zeigte, dass nur Spuren von **115** vorlagen.

7. Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten von 38

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 38

| | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{CoO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ |
| Rel. Molmasse [g mol^{-1}] | 740.73 |
| Farbe | orange |
| Kristallform | Prisma |
| Kristallgröße ^[94] | 0.50x0.27x0.12 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| a [\AA] | 10.5625(2) |
| b [\AA] | 21.4211(3) |
| c [\AA] | 15.8427(4) |
| α [$^\circ$] | 90.00 |
| β [$^\circ$] | 93.499(2) |
| γ [$^\circ$] | 90.00 |
| V [\AA^3] | 3577.88(13) |
| Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm^{-3}] | 1.375 |
| μ [mm^{-1}] | 0.721 |
| $\text{MoK}\alpha$ [\AA] | 0.71073 |
| T [K] | 200(2) |
| Gemessene Reflexe | 59344 |
| Unabhängige Reflexe | 8221 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 6773 |
| Θ_{max} [$^\circ$] | 27.50 |
| Rint. | 0.696 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0262 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.0338 |
| Restelektronendichte [e \AA^{-3}] | 0.372 und -0.245 |
| GOF | 0.964 |
| Parameter | 432 |

Schema 91. Nummerierung der Atome von **38**.**Tabelle 14** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **38**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------------|----------|---------|---------|-------|
| C(1) | 8441(1) | 2913(1) | 785(1) | 23(1) |
| C(2) | 8403(2) | 2853(1) | -88(1) | 30(1) |
| C(3) | 7931(2) | 3332(1) | -603(1) | 41(1) |
| C(4) | 7498(2) | 3878(1) | -258(1) | 40(1) |
| C(5) | 7588(2) | 3957(1) | 609(1) | 38(1) |
| C(6) | 8065(2) | 3478(1) | 1123(1) | 33(1) |
| C(7) | 10260(1) | 2663(1) | 2101(1) | 22(1) |
| C(8) | 10424(1) | 2649(1) | 2976(1) | 26(1) |
| C(9) | 11467(2) | 2928(1) | 3400(1) | 32(1) |
| C(10) | 12377(2) | 3212(1) | 2945(1) | 35(1) |
| C(11) | 12219(1) | 3244(1) | 2074(1) | 32(1) |
| C(12) | 11160(1) | 2980(1) | 1653(1) | 27(1) |
| C(13) | 9662(1) | 1715(1) | 857(1) | 23(1) |
| C(14) | 10948(1) | 1575(1) | 920(1) | 29(1) |
| C(15) | 11436(2) | 1104(1) | 431(1) | 35(1) |
| C(16) | 10651(2) | 771(1) | -131(1) | 34(1) |
| C(17) | 9369(2) | 905(1) | -201(1) | 33(1) |
| C(18) | 8876(1) | 1368(1) | 293(1) | 27(1) |
| C(19) | 9192(1) | 506(1) | 2571(1) | 25(1) |

| | | | | |
|--------------|----------|---------|---------|-------|
| C(20) | 10307(1) | 850(1) | 2643(1) | 30(1) |
| C(21) | 11476(1) | 562(1) | 2592(1) | 37(1) |
| C(22) | 11551(2) | -76(1) | 2469(1) | 38(1) |
| C(23) | 10450(2) | -424(1) | 2412(1) | 41(1) |
| C(24) | 9283(2) | -136(1) | 2464(1) | 34(1) |
| C(25) | 6641(1) | 284(1) | 2102(1) | 25(1) |
| C(26) | 6723(1) | 244(1) | 1228(1) | 30(1) |
| C(27) | 6079(2) | -217(1) | 764(1) | 34(1) |
| C(28) | 5317(2) | -637(1) | 1157(1) | 39(1) |
| C(29) | 5223(2) | -602(1) | 2020(1) | 39(1) |
| C(30) | 5885(1) | -149(1) | 2495(1) | 31(1) |
| C(31) | 7365(1) | 745(1) | 3762(1) | 25(1) |
| C(32) | 8354(2) | 617(1) | 4358(1) | 32(1) |
| C(33) | 8132(2) | 552(1) | 5207(1) | 40(1) |
| C(34) | 6913(2) | 600(1) | 5471(1) | 42(1) |
| C(35) | 5922(2) | 734(1) | 4889(1) | 40(1) |
| C(36) | 6151(2) | 816(1) | 4046(1) | 33(1) |
| C(37) | 6986(2) | 3250(1) | 3209(1) | 44(1) |
| C(38) | 7340(2) | 2318(1) | 4302(1) | 42(1) |
| C(39) | 5172(2) | 2641(1) | 1242(1) | 42(1) |
| C(40) | 4497(2) | 1510(1) | 1793(1) | 43(1) |
| Co(1) | 7458(1) | 1865(1) | 2303(1) | 20(1) |
| O(1) | 5252(1) | 2409(1) | 3328(1) | 49(1) |
| O(2) | 5950(1) | 1633(1) | 527(1) | 39(1) |
| P(1) | 8888(1) | 2279(1) | 1538(1) | 20(1) |
| P(2) | 7629(1) | 892(1) | 2641(1) | 21(1) |
| S(1) | 6648(1) | 2428(1) | 3246(1) | 28(1) |
| S(2) | 5858(1) | 1879(1) | 1397(1) | 27(1) |

Tabelle 15 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **38**.

| | | | |
|-------------------|------------|---------------------------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.3873(19) | C(14)-C(13)-C(18) | 118.17(13) |
| C(1)-C(6) | 1.392(2) | C(14)-C(13)-P(1) | 124.44(11) |
| C(1)-P(1) | 1.8489(14) | C(18)-C(13)-P(1) | 117.14(10) |
| C(2)-C(3) | 1.3850(16) | C(13)-C(14)-C(15) | 120.67(14) |
| C(2)-H(2A) | 0.9500 | C(13)-C(14)-H(14A) | 119.7 |
| C(3)-C(4) | 1.3808(17) | C(15)-C(14)-H(14A) | 119.7 |
| C(3)-H(3A) | 0.9500 | C(16)-C(15)-C(14) | 120.47(15) |
| C(4)-C(5) | 1.381(2) | C(16)-C(15)-H(15A) | 119.8 |
| C(4)-H(4A) | 0.9500 | C(14)-C(15)-H(15A) | 119.8 |
| C(5)-C(6) | 1.384(2) | C(15)-C(16)-C(17) | 119.50(14) |
| C(5)-H(5A) | 0.9500 | C(15)-C(16)-H(16A) | 120.2 |
| C(6)-H(6A) | 0.9500 | C(17)-C(16)-H(16A) | 120.2 |
| C(7)-C(8) | 1.3879(19) | C(16)-C(17)-C(18) | 120.28(15) |

| | | | |
|--------------|------------|--------------------|------------|
| C(7)-C(12) | 1.3963(19) | C(16)-C(17)-H(17A) | 119.9 |
| C(7)-P(1) | 1.8477(13) | C(18)-C(17)-H(17A) | 119.9 |
| C(8)-C(9) | 1.389(2) | C(17)-C(18)-C(13) | 120.90(14) |
| C(8)-H(8A) | 0.9500 | C(17)-C(18)-H(18A) | 119.5 |
| C(9)-C(10) | 1.378(2) | C(13)-C(18)-H(18A) | 119.5 |
| C(9)-H(9A) | 0.9500 | C(20)-C(19)-C(24) | 118.09(13) |
| C(10)-C(11) | 1.382(2) | C(20)-C(19)-P(2) | 120.81(11) |
| C(10)-H(10A) | 0.9500 | C(24)-C(19)-P(2) | 121.09(11) |
| C(11)-C(12) | 1.387(2) | C(19)-C(20)-C(21) | 120.89(14) |
| C(11)-H(11A) | 0.9500 | C(19)-C(20)-H(20A) | 119.6 |
| C(12)-H(12A) | 0.9500 | C(21)-C(20)-H(20A) | 119.6 |
| C(13)-C(14) | 1.389(2) | C(22)-C(21)-C(20) | 120.41(15) |
| C(13)-C(18) | 1.397(2) | C(22)-C(21)-H(21A) | 119.8 |
| C(13)-P(1) | 1.8449(14) | C(20)-C(21)-H(21A) | 119.8 |
| C(14)-C(15) | 1.391(2) | C(23)-C(22)-C(21) | 119.20(14) |
| C(14)-H(14A) | 0.9500 | C(23)-C(22)-H(22A) | 120.4 |
| C(15)-C(16) | 1.378(2) | C(21)-C(22)-H(22A) | 120.4 |
| C(15)-H(15A) | 0.9500 | C(22)-C(23)-C(24) | 120.34(16) |
| C(16)-C(17) | 1.381(2) | C(22)-C(23)-H(23A) | 119.8 |
| C(16)-H(16A) | 0.9500 | C(24)-C(23)-H(23A) | 119.8 |
| C(17)-C(18) | 1.384(2) | C(23)-C(24)-C(19) | 121.05(15) |
| C(17)-H(17A) | 0.9500 | C(23)-C(24)-H(24A) | 119.5 |
| C(18)-H(18A) | 0.9500 | C(19)-C(24)-H(24A) | 119.5 |
| C(19)-C(20) | 1.387(2) | C(26)-C(25)-C(30) | 118.31(13) |
| C(19)-C(24) | 1.391(2) | C(26)-C(25)-P(2) | 115.77(11) |
| C(19)-P(2) | 1.8559(14) | C(30)-C(25)-P(2) | 125.83(11) |
| C(20)-C(21) | 1.3873(16) | C(27)-C(26)-C(25) | 120.88(14) |
| C(20)-H(20A) | 0.9500 | C(27)-C(26)-H(26A) | 119.6 |
| C(21)-C(22) | 1.3831(17) | C(25)-C(26)-H(26A) | 119.6 |
| C(21)-H(21A) | 0.9500 | C(28)-C(27)-C(26) | 120.35(15) |
| C(22)-C(23) | 1.381(3) | C(28)-C(27)-H(27A) | 119.8 |
| C(22)-H(22A) | 0.9500 | C(26)-C(27)-H(27A) | 119.8 |
| C(23)-C(24) | 1.385(2) | C(29)-C(28)-C(27) | 119.41(15) |
| C(23)-H(23A) | 0.9500 | C(29)-C(28)-H(28A) | 120.3 |
| C(24)-H(24A) | 0.9500 | C(27)-C(28)-H(28A) | 120.3 |
| C(25)-C(26) | 1.394(2) | C(28)-C(29)-C(30) | 120.67(15) |
| C(25)-C(30) | 1.395(2) | C(28)-C(29)-H(29A) | 119.7 |
| C(25)-P(2) | 1.8464(14) | C(30)-C(29)-H(29A) | 119.7 |
| C(26)-C(27) | 1.385(2) | C(29)-C(30)-C(25) | 120.36(15) |
| C(26)-H(26A) | 0.9500 | C(29)-C(30)-H(30A) | 119.8 |
| C(27)-C(28) | 1.381(2) | C(25)-C(30)-H(30A) | 119.8 |
| C(27)-H(27A) | 0.9500 | C(36)-C(31)-C(32) | 118.06(13) |
| C(28)-C(29) | 1.379(3) | C(36)-C(31)-P(2) | 119.27(11) |
| C(28)-H(28A) | 0.9500 | C(32)-C(31)-P(2) | 122.42(11) |
| C(29)-C(30) | 1.390(2) | C(33)-C(32)-C(31) | 120.86(14) |

| | | | |
|-----------------|------------|---------------------|-------------|
| C(29)-H(29A) | 0.9500 | C(33)-C(32)-H(32A) | 119.6 |
| C(30)-H(30A) | 0.9500 | C(31)-C(32)-H(32A) | 119.6 |
| C(31)-C(36) | 1.392(2) | C(34)-C(33)-C(32) | 120.19(16) |
| C(31)-C(32) | 1.392(2) | C(34)-C(33)-H(33A) | 119.9 |
| C(31)-P(2) | 1.8431(14) | C(32)-C(33)-H(33A) | 119.9 |
| C(32)-C(33) | 1.3853(16) | C(33)-C(34)-C(35) | 119.70(14) |
| C(32)-H(32A) | 0.9500 | C(33)-C(34)-H(34A) | 120.1 |
| C(33)-C(34) | 1.3811(18) | C(35)-C(34)-H(34A) | 120.1 |
| C(33)-H(33A) | 0.9500 | C(34)-C(35)-C(36) | 119.99(16) |
| C(34)-C(35) | 1.382(3) | C(34)-C(35)-H(35A) | 120.0 |
| C(34)-H(34A) | 0.9500 | C(36)-C(35)-H(35A) | 120.0 |
| C(35)-C(36) | 1.383(2) | C(35)-C(36)-C(31) | 121.12(15) |
| C(35)-H(35A) | 0.9500 | C(35)-C(36)-H(36A) | 119.4 |
| C(36)-H(36A) | 0.9500 | C(31)-C(36)-H(36A) | 119.4 |
| C(37)-S(1) | 1.7967(17) | S(1)-C(37)-H(37A) | 109.5 |
| C(37)-H(37A) | 0.9800 | S(1)-C(37)-H(37B) | 109.5 |
| C(37)-H(37B) | 0.9800 | H(37A)-C(37)-H(37B) | 109.5 |
| C(37)-H(37C) | 0.9800 | S(1)-C(37)-H(37C) | 109.5 |
| C(38)-S(1) | 1.7995(17) | H(37A)-C(37)-H(37C) | 109.5 |
| C(38)-H(38A) | 0.9800 | H(37B)-C(37)-H(37C) | 109.5 |
| C(38)-H(38B) | 0.9800 | S(1)-C(38)-H(38A) | 109.5 |
| C(38)-H(38C) | 0.9800 | S(1)-C(38)-H(38B) | 109.5 |
| C(39)-S(2) | 1.7958(17) | H(38A)-C(38)-H(38B) | 109.5 |
| C(39)-H(39A) | 0.9800 | S(1)-C(38)-H(38C) | 109.5 |
| C(39)-H(39B) | 0.9800 | H(38A)-C(38)-H(38C) | 109.5 |
| C(39)-H(39C) | 0.9800 | H(38B)-C(38)-H(38C) | 109.5 |
| C(40)-S(2) | 1.7881(17) | S(2)-C(39)-H(39A) | 109.5 |
| C(40)-H(40A) | 0.9800 | S(2)-C(39)-H(39B) | 109.5 |
| C(40)-H(40B) | 0.9800 | H(39A)-C(39)-H(39B) | 109.5 |
| C(40)-H(40C) | 0.9800 | S(2)-C(39)-H(39C) | 109.5 |
| Co(1)-S(1) | 2.1387(4) | H(39A)-C(39)-H(39C) | 109.5 |
| Co(1)-S(2) | 2.1507(4) | H(39B)-C(39)-H(39C) | 109.5 |
| Co(1)-P(2) | 2.1559(4) | S(2)-C(40)-H(40A) | 109.5 |
| Co(1)-P(1) | 2.1823(4) | S(2)-C(40)-H(40B) | 109.5 |
| Co(1)-H(1) | 1.405(18) | H(40A)-C(40)-H(40B) | 109.5 |
| O(1)-S(1) | 1.4891(12) | S(2)-C(40)-H(40C) | 109.5 |
| O(2)-S(2) | 1.4837(11) | H(40A)-C(40)-H(40C) | 109.5 |
| C(2)-C(1)-C(6) | 118.17(13) | H(40B)-C(40)-H(40C) | 109.5 |
| C(2)-C(1)-P(1) | 124.47(11) | S(1)-Co(1)-S(2) | 97.289(15) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 117.30(10) | S(1)-Co(1)-P(2) | 113.785(15) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 120.40(14) | S(2)-Co(1)-P(2) | 103.285(15) |
| C(3)-C(2)-H(2A) | 119.8 | S(1)-Co(1)-P(1) | 118.569(16) |
| C(1)-C(2)-H(2A) | 119.8 | S(2)-Co(1)-P(1) | 99.515(15) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 120.72(15) | P(2)-Co(1)-P(1) | 118.725(15) |
| C(4)-C(3)-H(3A) | 119.6 | S(1)-Co(1)-H(1) | 85.2(7) |

| | | | |
|---------------------------|------------|-------------------------|-----------|
| C(2)-C(3)-H(3A) | 119.6 | S(2)-Co(1)-H(1) | 176.8(7) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 119.47(14) | P(2)-Co(1)-H(1) | 73.8(7) |
| C(3)-C(4)-H(4A) | 120.3 | P(1)-Co(1)-H(1) | 80.9(7) |
| C(5)-C(4)-H(4A) | 120.3 | C(13)-P(1)-C(7) | 102.20(6) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 119.69(15) | C(13)-P(1)-C(1) | 102.05(6) |
| C(4)-C(5)-H(5A) | 120.2 | C(7)-P(1)-C(1) | 98.42(6) |
| C(6)-C(5)-H(5A) | 120.2 | C(13)-P(1)-Co(1) | 113.87(4) |
| C(5)-C(6)-C(1) | 121.37(14) | C(7)-P(1)-Co(1) | 117.52(4) |
| C(5)-C(6)-H(6A) | 119.3 | C(1)-P(1)-Co(1) | 119.93(4) |
| C(1)-C(6)-H(6A) | 119.3 | C(31)-P(2)-C(25) | 102.13(7) |
| C(8)-C(7)-C(12) | 118.10(13) | C(31)-P(2)-C(19) | 99.69(6) |
| C(8)-C(7)-P(1) | 121.25(10) | C(25)-P(2)-C(19) | 97.94(6) |
| C(12)-C(7)-P(1) | 120.65(11) | C(31)-P(2)-Co(1) | 112.92(5) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 121.37(13) | C(25)-P(2)-Co(1) | 122.09(5) |
| C(7)-C(8)-H(8A) | 119.3 | C(19)-P(2)-Co(1) | 118.51(5) |
| C(9)-C(8)-H(8A) | 119.3 | O(1)-S(1)-C(37) | 103.26(9) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 119.69(14) | O(1)-S(1)-C(38) | 105.24(8) |
| C(10)-C(9)-H(9A) | 120.2 | C(37)-S(1)-C(38) | 95.15(9) |
| C(8)-C(9)-H(9A) | 120.2 | O(1)-S(1)-Co(1) | 119.07(5) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 119.89(14) | C(37)-S(1)-Co(1) | 116.15(6) |
| C(9)-C(10)-H(10A) | 120.1 | C(38)-S(1)-Co(1) | 114.71(6) |
| C(11)-C(10)-H(10A) | 120.1 | O(2)-S(2)-C(40) | 105.56(8) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 120.33(14) | O(2)-S(2)-C(39) | 104.16(8) |
| C(10)-C(11)-H(11A) | 119.8 | C(40)-S(2)-C(39) | 97.12(9) |
| C(12)-C(11)-H(11A) | 119.8 | O(2)-S(2)-Co(1) | 121.43(5) |
| C(11)-C(12)-C(7) | 120.52(14) | C(40)-S(2)-Co(1) | 112.03(6) |
| C(11)-C(12)-H(12A) | 119.7 | C(39)-S(2)-Co(1) | 113.48(6) |
| C(7)-C(12)-H(12A) | 119.7 | | |

Tabelle 16. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **38**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C(1) | 22(1) | 22(1) | 24(1) | 2(1) | 2(1) | -1(1) |
| C(2) | 41(1) | 26(1) | 24(1) | -1(1) | -2(1) | 1(1) |
| C(3) | 64(1) | 33(1) | 26(1) | 2(1) | -9(1) | 0(1) |
| C(4) | 50(1) | 28(1) | 40(1) | 8(1) | -13(1) | 1(1) |
| C(5) | 48(1) | 26(1) | 40(1) | 2(1) | 3(1) | 8(1) |
| C(6) | 43(1) | 29(1) | 27(1) | 0(1) | 5(1) | 6(1) |
| C(7) | 21(1) | 20(1) | 26(1) | -2(1) | 1(1) | 1(1) |
| C(8) | 27(1) | 24(1) | 26(1) | 1(1) | 0(1) | -2(1) |
| C(9) | 34(1) | 29(1) | 31(1) | 1(1) | -8(1) | -1(1) |
| C(10) | 26(1) | 30(1) | 47(1) | 0(1) | -10(1) | -4(1) |
| C(11) | 25(1) | 28(1) | 45(1) | 1(1) | 4(1) | -4(1) |

| | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| C(12) | 27(1) | 26(1) | 29(1) | 0(1) | 4(1) | -1(1) |
| C(13) | 28(1) | 21(1) | 21(1) | 1(1) | 5(1) | 0(1) |
| C(14) | 29(1) | 29(1) | 30(1) | -2(1) | 3(1) | 3(1) |
| C(15) | 33(1) | 35(1) | 38(1) | -2(1) | 8(1) | 9(1) |
| C(16) | 46(1) | 24(1) | 32(1) | -3(1) | 14(1) | 5(1) |
| C(17) | 45(1) | 26(1) | 28(1) | -4(1) | 5(1) | -5(1) |
| C(18) | 30(1) | 25(1) | 26(1) | -1(1) | 5(1) | -2(1) |
| C(19) | 26(1) | 26(1) | 22(1) | 1(1) | 2(1) | 3(1) |
| C(20) | 28(1) | 29(1) | 34(1) | 4(1) | 1(1) | 2(1) |
| C(21) | 25(1) | 46(1) | 39(1) | 7(1) | 2(1) | 3(1) |
| C(22) | 33(1) | 49(1) | 33(1) | 0(1) | 2(1) | 17(1) |
| C(23) | 43(1) | 34(1) | 44(1) | -8(1) | -3(1) | 14(1) |
| C(24) | 32(1) | 28(1) | 41(1) | -5(1) | -1(1) | 4(1) |
| C(25) | 25(1) | 20(1) | 31(1) | -1(1) | 0(1) | 0(1) |
| C(26) | 31(1) | 27(1) | 30(1) | -1(1) | 2(1) | 0(1) |
| C(27) | 37(1) | 33(1) | 33(1) | -6(1) | -4(1) | 4(1) |
| C(28) | 37(1) | 31(1) | 49(1) | -8(1) | -10(1) | -4(1) |
| C(29) | 36(1) | 29(1) | 50(1) | 1(1) | 0(1) | -10(1) |
| C(30) | 32(1) | 28(1) | 34(1) | 2(1) | 2(1) | -5(1) |
| C(31) | 32(1) | 19(1) | 25(1) | 0(1) | 4(1) | -1(1) |
| C(32) | 37(1) | 30(1) | 29(1) | -2(1) | 1(1) | 0(1) |
| C(33) | 55(1) | 37(1) | 27(1) | 1(1) | -3(1) | 1(1) |
| C(34) | 66(1) | 36(1) | 26(1) | 0(1) | 12(1) | -2(1) |
| C(35) | 47(1) | 38(1) | 38(1) | 0(1) | 18(1) | 0(1) |
| C(36) | 35(1) | 33(1) | 32(1) | 1(1) | 7(1) | 1(1) |
| C(37) | 69(1) | 26(1) | 40(1) | -4(1) | 16(1) | 3(1) |
| C(38) | 62(1) | 38(1) | 26(1) | -5(1) | 7(1) | 3(1) |
| C(39) | 35(1) | 40(1) | 51(1) | 0(1) | -8(1) | 12(1) |
| C(40) | 22(1) | 52(1) | 54(1) | -1(1) | 0(1) | -5(1) |
| Co(1) | 19(1) | 20(1) | 21(1) | -1(1) | 1(1) | 0(1) |
| O(1) | 31(1) | 68(1) | 50(1) | -16(1) | 15(1) | 2(1) |
| O(2) | 35(1) | 50(1) | 30(1) | -8(1) | -6(1) | 5(1) |
| P(1) | 20(1) | 20(1) | 19(1) | -1(1) | 2(1) | 0(1) |
| P(2) | 22(1) | 20(1) | 23(1) | 0(1) | 3(1) | -1(1) |
| S(1) | 29(1) | 28(1) | 27(1) | -4(1) | 8(1) | 2(1) |
| S(2) | 21(1) | 32(1) | 29(1) | -2(1) | -2(1) | 2(1) |

Tabelle 17. Endkoordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **38**.

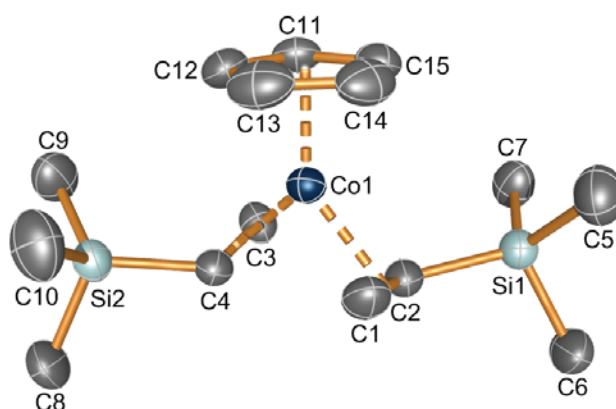
| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|------|-------|-------|
| H(2A) | 8703 | 2481 | -334 | 36 |
| H(3A) | 7904 | 3285 | -1200 | 50 |
| H(4A) | 7141 | 4198 | -614 | 48 |
| H(5A) | 7324 | 4337 | 852 | 46 |
| H(6A) | 8137 | 3537 | 1718 | 39 |
| H(8A) | 9809 | 2445 | 3292 | 31 |
| H(9A) | 11553 | 2921 | 4000 | 38 |
| H(10A) | 13111 | 3387 | 3230 | 42 |
| H(11A) | 12838 | 3448 | 1762 | 39 |
| H(12A) | 11047 | 3014 | 1055 | 33 |
| H(14A) | 11501 | 1804 | 1301 | 35 |
| H(15A) | 12316 | 1011 | 485 | 42 |
| H(16A) | 10988 | 451 | -467 | 40 |
| H(17A) | 8824 | 678 | -590 | 39 |
| H(18A) | 7991 | 1451 | 247 | 32 |
| H(20A) | 10268 | 1289 | 2727 | 36 |
| H(21A) | 12230 | 805 | 2642 | 44 |
| H(22A) | 12351 | -272 | 2425 | 46 |
| H(23A) | 10492 | -863 | 2337 | 49 |
| H(24A) | 8533 | -382 | 2426 | 40 |
| H(26A) | 7227 | 536 | 948 | 35 |
| H(27A) | 6162 | -245 | 171 | 41 |
| H(28A) | 4861 | -948 | 836 | 47 |
| H(29A) | 4700 | -890 | 2294 | 46 |
| H(30A) | 5822 | -134 | 3090 | 38 |
| H(32A) | 9193 | 574 | 4181 | 38 |
| H(33A) | 8819 | 474 | 5608 | 47 |
| H(34A) | 6757 | 542 | 6050 | 50 |
| H(35A) | 5083 | 771 | 5069 | 49 |
| H(36A) | 5469 | 922 | 3653 | 40 |
| H(37A) | 6635 | 3422 | 2671 | 67 |
| H(37B) | 7906 | 3314 | 3255 | 67 |
| H(37C) | 6601 | 3460 | 3679 | 67 |
| H(38A) | 6910 | 2588 | 4694 | 63 |
| H(38B) | 8243 | 2424 | 4318 | 63 |
| H(38C) | 7242 | 1881 | 4469 | 63 |
| H(39A) | 5786 | 2918 | 993 | 63 |
| H(39B) | 4946 | 2810 | 1787 | 63 |
| H(39C) | 4408 | 2610 | 861 | 63 |
| H(40A) | 3759 | 1580 | 1399 | 64 |

| | | | | |
|---------------|----------|---------|----------|-------|
| H(40B) | 4332 | 1686 | 2346 | 64 |
| H(40C) | 4653 | 1060 | 1851 | 64 |
| H(1) | 8514(17) | 1820(8) | 2884(11) | 35(5) |

7.2 Kristallstrukturdaten von 47

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 47

| | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{CoSi}_2$ |
| Rel. Molmasse [g mol^{-1}] | 324.49 |
| Farbe | rot |
| Kristallform | Plättchen |
| Kristallgröße ^[94] | 0.50x0.22x0.09 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| a [\AA] | 6.8151 (5) |
| b [\AA] | 11.5177 (9) |
| c [\AA] | 11.9438 (9) |
| α [$^\circ$] | 77.994 (6) |
| β [$^\circ$] | 75.525 (6) |
| γ [$^\circ$] | 87.846 (6) |
| V [\AA^3] | 887.80 (12) |
| Z | 2 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm^{-3}] | 1.214 |
| μ [mm^{-1}] | 1.086 |
| $\text{MoK}\alpha$ [\AA] | 0.71073 |
| T [K] | 200 (2) |
| Gemessene Reflexe | 10000 |
| Unabhängige Reflexe | 3758 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 3187 |
| Θ_{max} [$^\circ$] | 26.75 |
| Rint. | 0.0334 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0265 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.0696 |
| Restelektronendichte [e \AA^{-3}] | 0.366 und -0.255 |
| GOF | 1.034 |
| Parameter | 193 |
| CCDC # | 764739 |

Schema 92. Nummerierung der Atome von **47****Tabelle 18.** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **47**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|----------|-------|
| C(1) | 1042(3) | 8404(2) | 10876(2) | 50(1) |
| C(2) | 592(2) | 7182(2) | 11289(1) | 43(1) |
| C(3) | 2109(3) | 6452(2) | 9075(2) | 45(1) |
| C(4) | 1764(3) | 7662(2) | 8667(1) | 41(1) |
| C(5) | 1795(3) | 7094(2) | 13640(2) | 67(1) |
| C(6) | -2345(3) | 6274(2) | 13607(2) | 65(1) |
| C(7) | 1228(3) | 4781(2) | 12857(2) | 62(1) |
| C(8) | 662(3) | 8893(2) | 6445(2) | 66(1) |
| C(9) | 4656(4) | 7639(2) | 6239(2) | 68(1) |
| C(10) | 4020(4) | 9972(2) | 7134(2) | 71(1) |
| C(11) | 5996(2) | 6517(2) | 9756(2) | 45(1) |
| C(12) | 6228(2) | 7630(2) | 8974(2) | 49(1) |
| C(13) | 5843(3) | 8514(2) | 9643(2) | 56(1) |
| C(14) | 5317(3) | 7934(2) | 10835(2) | 55(1) |
| C(15) | 5445(2) | 6703(2) | 10903(2) | 48(1) |
| Co(1) | 3249(1) | 7449(1) | 9999(1) | 34(1) |
| Si(1) | 402(1) | 6349(1) | 12822(1) | 43(1) |
| Si(2) | 2831(1) | 8532(1) | 7152(1) | 44(1) |

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) von **47**.

| | | | |
|-------------------|----------|--------------------------|----------|
| C(1)-C(2) | 1.388(8) | C(9)-C(10)-Co(1) | 69.7(3) |
| C(1)-Co(1) | 2.001(5) | C(11)-C(10)-Co(1) | 68.1(4) |
| C(2)-C(3A) | 1.513(5) | C(10)-C(11)-C(7) | 109.9(6) |
| C(2)-C(3B) | 1.513(5) | C(10)-C(11)-Co(1) | 72.6(4) |
| C(2)-Co(1) | 2.013(4) | C(7)-C(11)-Co(1) | 70.8(3) |
| C(5)-C(6) | 1.409(8) | C(1)-Co(1)-C(2) | 40.4(2) |

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|----------|
| C(5)-C(4A) | 1.512(5) | C(1)-Co(1)-C(5) | 97.4(2) |
| C(5)-C(4B) | 1.513(5) | C(2)-Co(1)-C(5) | 83.8(2) |
| C(5)-Co(1) | 2.019(4) | C(1)-Co(1)-C(6) | 93.2(2) |
| C(6)-Co(1) | 2.039(5) | C(2)-Co(1)-C(6) | 106.6(2) |
| C(7)-C(8) | 1.398(9) | C(5)-Co(1)-C(6) | 40.6(2) |
| C(7)-C(11) | 1.403(10) | C(1)-Co(1)-C(11) | 97.8(3) |
| C(7)-Co(1) | 2.069(5) | C(2)-Co(1)-C(11) | 95.9(2) |
| C(8)-C(9) | 1.409(7) | C(5)-Co(1)-C(11) | 155.9(3) |
| C(8)-Co(1) | 2.084(5) | C(6)-Co(1)-C(11) | 155.5(2) |
| C(9)-C(10) | 1.393(8) | C(1)-Co(1)-C(7) | 126.3(3) |
| C(9)-Co(1) | 2.088(4) | C(2)-Co(1)-C(7) | 100.7(2) |
| C(10)-C(11) | 1.402(8) | C(5)-Co(1)-C(7) | 116.5(3) |
| C(10)-Co(1) | 2.111(7) | C(6)-Co(1)-C(7) | 139.6(3) |
| C(11)-Co(1) | 2.051(5) | C(11)-Co(1)-C(7) | 39.8(3) |
| C(3A)-C(4A) | 1.513(5) | C(1)-Co(1)-C(8) | 163.7(2) |
| C(3B)-C(4B) | 1.513(5) | C(2)-Co(1)-C(8) | 135.6(2) |
| C(2)-C(1)-Co(1) | 70.2(3) | C(5)-Co(1)-C(8) | 97.6(2) |
| C(1)-C(2)-C(3A) | 128.2(6) | C(6)-Co(1)-C(8) | 102.4(2) |
| C(1)-C(2)-C(3B) | 102.0(2) | C(11)-Co(1)-C(8) | 66.0(3) |
| C(3A)-C(2)-C(3B) | 26.9(15) | C(7)-Co(1)-C(8) | 39.3(3) |
| C(1)-C(2)-Co(1) | 69.3(3) | C(1)-Co(1)-C(9) | 136.5(2) |
| C(3A)-C(2)-Co(1) | 111.4(4) | C(2)-Co(1)-C(9) | 161.1(2) |
| C(3B)-C(2)-Co(1) | 111.8(13) | C(5)-Co(1)-C(9) | 113.8(2) |
| C(6)-C(5)-C(4A) | 117.2(6) | C(6)-Co(1)-C(9) | 91.8(2) |
| C(6)-C(5)-C(4B) | 141.0(2) | C(11)-Co(1)-C(9) | 65.3(2) |
| C(4A)-C(5)-C(4B) | 24.0(2) | C(7)-Co(1)-C(9) | 66.0(2) |
| C(6)-C(5)-Co(1) | 70.4(3) | C(8)-Co(1)-C(9) | 39.5(2) |
| C(4A)-C(5)-Co(1) | 110.2(4) | C(1)-Co(1)-C(10) | 102.7(3) |
| C(4B)-C(5)-Co(1) | 109.1(15) | C(2)-Co(1)-C(10) | 124.8(2) |
| C(5)-C(6)-Co(1) | 68.9(3) | C(5)-Co(1)-C(10) | 151.1(2) |
| C(8)-C(7)-C(11) | 107.0(5) | C(6)-Co(1)-C(10) | 116.8(2) |
| C(8)-C(7)-Co(1) | 70.9(3) | C(11)-Co(1)-C(10) | 39.3(2) |
| C(11)-C(7)-Co(1) | 69.4(3) | C(7)-Co(1)-C(10) | 66.6(2) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 107.6(5) | C(8)-Co(1)-C(10) | 66.1(2) |
| C(7)-C(8)-Co(1) | 69.8(3) | C(9)-Co(1)-C(10) | 38.8(2) |
| C(9)-C(8)-Co(1) | 70.4(3) | C(2)-C(3A)-C(4A) | 106.2(5) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 109.4(5) | C(5)-C(4A)-C(3A) | 109.0(5) |
| C(10)-C(9)-Co(1) | 71.5(3) | C(4B)-C(3B)-C(2) | 105(2) |
| C(8)-C(9)-Co(1) | 70.1(3) | C(3B)-C(4B)-C(5) | 109(2) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 106.1(6) | | |

Tabelle 20. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **47**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| C(1) | 46(1) | 50(1) | 49(1) | -8(1) | -5(1) | 16(1) |
| C(2) | 34(1) | 55(1) | 37(1) | -4(1) | -8(1) | 3(1) |
| C(3) | 50(1) | 42(1) | 45(1) | -3(1) | -19(1) | -9(1) |
| C(4) | 35(1) | 49(1) | 39(1) | -4(1) | -11(1) | 1(1) |
| C(5) | 69(1) | 85(2) | 51(1) | -21(1) | -16(1) | -4(1) |
| C(6) | 50(1) | 90(2) | 44(1) | -4(1) | -4(1) | 5(1) |
| C(7) | 73(1) | 53(1) | 51(1) | -2(1) | -8(1) | 8(1) |
| C(8) | 67(1) | 75(1) | 51(1) | 5(1) | -21(1) | 8(1) |
| C(9) | 75(1) | 74(1) | 51(1) | -14(1) | -8(1) | 18(1) |
| C(10) | 92(2) | 47(1) | 68(1) | 5(1) | -21(1) | -12(1) |
| C(11) | 33(1) | 44(1) | 62(1) | -15(1) | -13(1) | 7(1) |
| C(12) | 31(1) | 61(1) | 49(1) | -7(1) | -4(1) | -1(1) |
| C(13) | 40(1) | 41(1) | 87(1) | -11(1) | -15(1) | -7(1) |
| C(14) | 41(1) | 70(1) | 66(1) | -33(1) | -19(1) | -2(1) |
| C(15) | 35(1) | 59(1) | 51(1) | -4(1) | -17(1) | 2(1) |
| Co(1) | 32(1) | 32(1) | 38(1) | -6(1) | -9(1) | 2(1) |
| Si(1) | 41(1) | 50(1) | 36(1) | -7(1) | -9(1) | 5(1) |
| Si(2) | 48(1) | 42(1) | 39(1) | -2(1) | -10(1) | 3(1) |

7.3 Kristallstrukturdaten von 58

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 58

| | |
|--------------------------------------|--|
| Summenformel | C ₂₅ H ₃₀ Co ₄ Si |
| Rel. Molmasse [g mol ⁻¹] | 594.30 |
| Farbe | rot |
| Kristallform | Prisma |
| Kristallgröße ^[94] | 0.30x0.25x0.14 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ /c |
| a [Å] | 9.8205 (2) |
| b [Å] | 16.7399 (4) |
| c [Å] | 14.5673 (4) |
| α [°] | 90.00 |
| β [°] | 106.695 (2) |

| | |
|---|---------------------|
| γ [°] | 90.00 |
| V [Å ³] | 2293.83 (10) |
| Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.214 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.721 |
| $\text{Mo}_{K\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| T [K] | 150 (2) |
| Gemessene Reflexe | 43657 |
| Unabhängige Reflexe | 3758 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 6191 |
| Θ_{max} [°] | 29.17 |
| $R_{\text{int.}}$ | 0.0250 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0581 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.0563 |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | 0.923 und -0.278 |
| GOF | 0.950 |
| Parameter | 278 |

Schema 93. Nummerierung der Atome von **58**

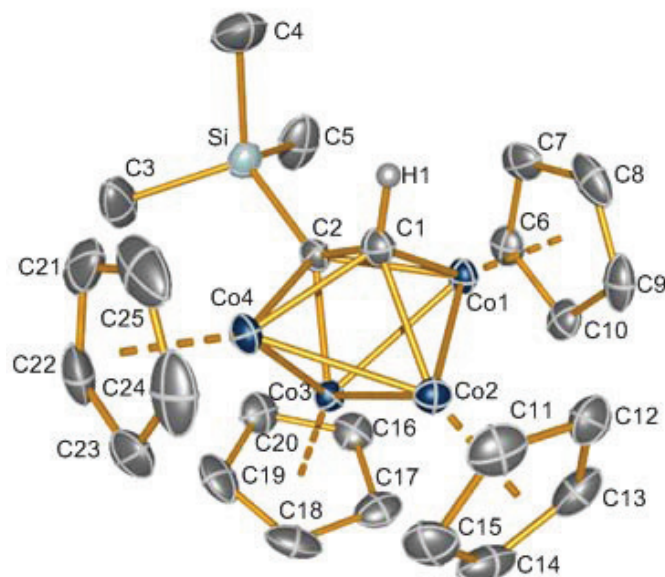


Tabelle 21. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **58**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|--------------|----------|---------|---------|----------------|
| C(1) | 2727(2) | 2024(1) | 2036(1) | 20(1) |
| C(2) | 3464(2) | 1993(1) | 3087(1) | 19(1) |
| C(3) | 6293(2) | 1517(2) | 4573(2) | 47(1) |
| C(4) | 6240(3) | 2657(2) | 2915(2) | 49(1) |
| C(5) | 5263(2) | 3167(2) | 4633(2) | 47(1) |
| C(6) | 2387(2) | 3928(1) | 2949(2) | 32(1) |
| C(7) | 1381(3) | 3839(1) | 2049(2) | 36(1) |
| C(8) | 138(2) | 3516(1) | 2193(2) | 34(1) |
| C(9) | 374(2) | 3397(1) | 3186(2) | 28(1) |
| C(10) | 1778(2) | 3657(1) | 3657(1) | 26(1) |
| C(11) | -163(2) | 1110(1) | 530(1) | 32(1) |
| C(12) | -742(2) | 1846(1) | 689(1) | 32(1) |
| C(13) | -1287(2) | 1751(1) | 1482(2) | 34(1) |
| C(14) | -1054(2) | 961(2) | 1799(2) | 37(1) |
| C(15) | -348(2) | 562(1) | 1225(2) | 36(1) |
| C(16) | 1605(2) | 1842(1) | 4833(1) | 29(1) |
| C(17) | 488(2) | 1369(1) | 4263(1) | 33(1) |
| C(18) | 1052(3) | 608(1) | 4166(2) | 38(1) |
| C(19) | 2502(3) | 618(1) | 4674(2) | 38(1) |
| C(20) | 2848(2) | 1378(1) | 5092(1) | 32(1) |
| C(21) | 3007(3) | -12(2) | 1511(2) | 48(1) |
| C(22) | 3068(2) | -286(1) | 2435(2) | 40(1) |
| C(23) | 4383(2) | -50(1) | 3056(2) | 39(1) |
| C(24) | 5108(2) | 372(1) | 2520(2) | 48(1) |
| C(25) | 4259(3) | 400(2) | 1570(2) | 55(1) |
| Co(1) | 1802(1) | 2722(1) | 2739(1) | 19(1) |
| Co(2) | 897(1) | 1531(1) | 1898(1) | 20(1) |
| Co(3) | 2071(1) | 1481(1) | 3583(1) | 19(1) |
| Co(4) | 3179(1) | 932(1) | 2457(1) | 22(1) |
| Si(1) | 5274(1) | 2333(1) | 3784(1) | 27(1) |

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) von **58**.

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------------|-----------|
| C(1)-C(2) | 1.494(2) | C(10)-Co(1)-C(8) | 66.98(8) |
| C(1)-Co(2) | 1.9346(17) | C(1)-Co(1)-C(6) | 120.44(8) |
| C(1)-Co(4) | 1.9374(17) | C(2)-Co(1)-C(6) | 112.61(8) |
| C(1)-Co(1) | 1.9425(17) | C(9)-Co(1)-C(6) | 66.80(8) |
| C(2)-Si(1) | 1.8651(18) | C(10)-Co(1)-C(6) | 39.51(8) |

| | | | |
|-------------|------------|-------------------|------------|
| C(2)-Co(3) | 1.9221(17) | C(8)-Co(1)-C(6) | 65.96(9) |
| C(2)-Co(4) | 1.9811(17) | C(1)-Co(1)-C(7) | 109.90(8) |
| C(2)-Co(1) | 1.9830(16) | C(2)-Co(1)-C(7) | 134.63(8) |
| C(3)-Si(1) | 1.878(2) | C(9)-Co(1)-C(7) | 66.64(8) |
| C(4)-Si(1) | 1.867(3) | C(10)-Co(1)-C(7) | 66.32(8) |
| C(5)-Si(1) | 1.867(2) | C(8)-Co(1)-C(7) | 39.19(9) |
| C(6)-C(7) | 1.405(3) | C(6)-Co(1)-C(7) | 39.05(9) |
| C(6)-C(10) | 1.407(3) | C(1)-Co(1)-Co(2) | 52.07(5) |
| C(6)-Co(1) | 2.0974(19) | C(2)-Co(1)-Co(2) | 76.93(5) |
| C(7)-C(8) | 1.404(3) | C(9)-Co(1)-Co(2) | 116.00(6) |
| C(7)-Co(1) | 2.107(2) | C(10)-Co(1)-Co(2) | 154.02(6) |
| C(8)-C(9) | 1.413(3) | C(8)-Co(1)-Co(2) | 101.70(6) |
| C(8)-Co(1) | 2.0798(19) | C(6)-Co(1)-Co(2) | 158.39(6) |
| C(9)-C(10) | 1.420(3) | C(7)-Co(1)-Co(2) | 120.40(7) |
| C(9)-Co(1) | 2.0474(18) | C(1)-Co(1)-Co(3) | 75.44(5) |
| C(10)-Co(1) | 2.0643(17) | C(2)-Co(1)-Co(3) | 51.12(5) |
| C(11)-C(12) | 1.403(3) | C(9)-Co(1)-Co(3) | 107.48(6) |
| C(11)-C(15) | 1.416(3) | C(10)-Co(1)-Co(3) | 110.26(6) |
| C(11)-Co(2) | 2.0871(19) | C(8)-Co(1)-Co(3) | 135.33(7) |
| C(12)-C(13) | 1.415(3) | C(6)-Co(1)-Co(3) | 140.94(6) |
| C(12)-Co(2) | 2.0838(19) | C(7)-Co(1)-Co(3) | 173.99(6) |
| C(13)-C(14) | 1.399(3) | Co(2)-Co(1)-Co(3) | 60.346(10) |
| C(13)-Co(2) | 2.0871(19) | C(1)-Co(2)-C(12) | 116.66(8) |
| C(14)-C(15) | 1.399(3) | C(1)-Co(2)-C(11) | 115.91(8) |
| C(14)-Co(2) | 2.1079(19) | C(12)-Co(2)-C(11) | 39.31(9) |
| C(15)-Co(2) | 2.097(2) | C(1)-Co(2)-C(13) | 143.23(8) |
| C(16)-C(20) | 1.404(3) | C(12)-Co(2)-C(13) | 39.67(8) |
| C(16)-C(17) | 1.414(3) | C(11)-Co(2)-C(13) | 66.02(8) |
| C(16)-Co(3) | 2.0906(18) | C(1)-Co(2)-C(15) | 141.07(8) |
| C(17)-C(18) | 1.412(3) | C(12)-Co(2)-C(15) | 66.16(9) |
| C(17)-Co(3) | 2.0780(19) | C(11)-Co(2)-C(15) | 39.56(9) |
| C(18)-C(19) | 1.404(3) | C(13)-Co(2)-C(15) | 65.72(9) |
| C(18)-Co(3) | 2.084(2) | C(1)-Co(2)-C(14) | 177.47(8) |
| C(19)-C(20) | 1.410(3) | C(12)-Co(2)-C(14) | 65.85(8) |
| C(19)-Co(3) | 2.099(2) | C(11)-Co(2)-C(14) | 65.65(8) |
| C(20)-Co(3) | 2.1167(19) | C(13)-Co(2)-C(14) | 38.95(9) |
| C(21)-C(25) | 1.390(4) | C(15)-Co(2)-C(14) | 38.87(9) |
| C(21)-C(22) | 1.407(4) | C(1)-Co(2)-Co(4) | 52.23(5) |
| C(21)-Co(4) | 2.072(2) | C(12)-Co(2)-Co(4) | 145.13(6) |
| C(22)-C(23) | 1.404(3) | C(11)-Co(2)-Co(4) | 110.37(6) |
| C(22)-Co(4) | 2.041(2) | C(13)-Co(2)-Co(4) | 164.55(7) |
| C(23)-C(24) | 1.391(4) | C(15)-Co(2)-Co(4) | 101.55(6) |
| C(23)-Co(4) | 2.066(2) | C(14)-Co(2)-Co(4) | 125.59(7) |
| C(24)-C(25) | 1.396(4) | C(1)-Co(2)-Co(1) | 52.37(5) |
| C(24)-Co(4) | 2.093(2) | C(12)-Co(2)-Co(1) | 107.87(6) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(25)-Co(4) | 2.092(2) | C(11)-Co(2)-Co(1) | 141.77(6) |
| Co(1)-Co(2) | 2.3753(3) | C(13)-Co(2)-Co(1) | 101.66(6) |
| Co(1)-Co(3) | 2.3898(3) | C(15)-Co(2)-Co(1) | 166.39(7) |
| Co(2)-Co(4) | 2.3746(3) | C(14)-Co(2)-Co(1) | 127.84(7) |
| Co(2)-Co(3) | 2.3950(3) | Co(4)-Co(2)-Co(1) | 90.040(11) |
| Co(3)-Co(4) | 2.3959(3) | C(1)-Co(2)-Co(3) | 75.45(5) |
| C(2)-C(1)-Co(2) | 104.71(11) | C(12)-Co(2)-Co(3) | 154.51(6) |
| C(2)-C(1)-Co(4) | 69.15(9) | C(11)-Co(2)-Co(3) | 158.10(6) |
| Co(2)-C(1)-Co(4) | 75.65(6) | C(13)-Co(2)-Co(3) | 117.10(6) |
| C(2)-C(1)-Co(1) | 69.07(9) | C(15)-Co(2)-Co(3) | 119.77(6) |
| Co(2)-C(1)-Co(1) | 75.56(6) | C(14)-Co(2)-Co(3) | 102.41(6) |
| Co(4)-C(1)-Co(1) | 119.99(9) | Co(4)-Co(2)-Co(3) | 60.305(10) |
| C(1)-C(2)-Si(1) | 130.72(12) | Co(1)-Co(2)-Co(3) | 60.127(10) |
| C(1)-C(2)-Co(3) | 102.31(11) | C(2)-Co(3)-C(17) | 158.42(8) |
| Si(1)-C(2)-Co(3) | 126.97(10) | C(2)-Co(3)-C(18) | 160.46(9) |
| C(1)-C(2)-Co(4) | 66.04(9) | C(17)-Co(3)-C(18) | 39.66(9) |
| Si(1)-C(2)-Co(4) | 120.75(9) | C(2)-Co(3)-C(16) | 123.78(8) |
| Co(3)-C(2)-Co(4) | 75.71(6) | C(17)-Co(3)-C(16) | 39.65(8) |
| C(1)-C(2)-Co(1) | 66.20(9) | C(18)-Co(3)-C(16) | 66.23(9) |
| Si(1)-C(2)-Co(1) | 122.48(9) | C(2)-Co(3)-C(19) | 125.54(8) |
| Co(3)-C(2)-Co(1) | 75.45(6) | C(17)-Co(3)-C(19) | 65.98(9) |
| Co(4)-C(2)-Co(1) | 115.90(8) | C(18)-Co(3)-C(19) | 39.21(9) |
| C(7)-C(6)-C(10) | 108.48(19) | C(16)-Co(3)-C(19) | 65.56(9) |
| C(7)-C(6)-Co(1) | 70.84(12) | C(2)-Co(3)-C(20) | 110.10(8) |
| C(10)-C(6)-Co(1) | 68.98(10) | C(17)-Co(3)-C(20) | 66.03(8) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 108.07(19) | C(18)-Co(3)-C(20) | 65.93(9) |
| C(8)-C(7)-Co(1) | 69.36(12) | C(16)-Co(3)-C(20) | 38.97(8) |
| C(6)-C(7)-Co(1) | 70.11(11) | C(19)-Co(3)-C(20) | 39.07(9) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 108.22(19) | C(2)-Co(3)-Co(1) | 53.43(5) |
| C(7)-C(8)-Co(1) | 71.44(11) | C(17)-Co(3)-Co(1) | 109.65(6) |
| C(9)-C(8)-Co(1) | 68.75(11) | C(18)-Co(3)-Co(1) | 145.46(7) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 107.60(18) | C(16)-Co(3)-Co(1) | 100.23(6) |
| C(8)-C(9)-Co(1) | 71.22(11) | C(19)-Co(3)-Co(1) | 163.03(7) |
| C(10)-C(9)-Co(1) | 70.43(10) | C(20)-Co(3)-Co(1) | 123.96(6) |
| C(6)-C(10)-C(9) | 107.63(18) | C(2)-Co(3)-Co(2) | 77.53(5) |
| C(6)-C(10)-Co(1) | 71.51(11) | C(17)-Co(3)-Co(2) | 106.59(6) |
| C(9)-C(10)-Co(1) | 69.15(10) | C(18)-Co(3)-Co(2) | 107.19(6) |
| C(12)-C(11)-C(15) | 108.09(19) | C(16)-Co(3)-Co(2) | 136.18(6) |
| C(12)-C(11)-Co(2) | 70.22(11) | C(19)-Co(3)-Co(2) | 137.13(7) |
| C(15)-C(11)-Co(2) | 70.60(11) | C(20)-Co(3)-Co(2) | 172.32(6) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 107.58(19) | Co(1)-Co(3)-Co(2) | 59.527(10) |
| C(11)-C(12)-Co(2) | 70.47(11) | C(2)-Co(3)-Co(4) | 53.26(5) |
| C(13)-C(12)-Co(2) | 70.29(11) | C(17)-Co(3)-Co(4) | 147.19(6) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 108.1(2) | C(18)-Co(3)-Co(4) | 112.06(7) |
| C(14)-C(13)-Co(2) | 71.33(12) | C(16)-Co(3)-Co(4) | 164.38(6) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(12)-C(13)-Co(2) | 70.04(11) | C(19)-Co(3)-Co(4) | 102.82(6) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 108.45(19) | C(20)-Co(3)-Co(4) | 125.49(6) |
| C(13)-C(14)-Co(2) | 69.72(11) | Co(1)-Co(3)-Co(4) | 89.188(11) |
| C(15)-C(14)-Co(2) | 70.14(11) | Co(2)-Co(3)-Co(4) | 59.427(10) |
| C(14)-C(15)-C(11) | 107.7(2) | C(1)-Co(4)-C(2) | 44.81(7) |
| C(14)-C(15)-Co(2) | 70.98(12) | C(1)-Co(4)-C(22) | 158.47(9) |
| C(11)-C(15)-Co(2) | 69.84(11) | C(2)-Co(4)-C(22) | 154.46(9) |
| C(20)-C(16)-C(17) | 108.46(19) | C(1)-Co(4)-C(23) | 159.23(9) |
| C(20)-C(16)-Co(3) | 71.52(11) | C(2)-Co(4)-C(23) | 122.01(8) |
| C(17)-C(16)-Co(3) | 69.70(11) | C(22)-Co(4)-C(23) | 39.98(9) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 107.64(19) | C(1)-Co(4)-C(21) | 122.74(9) |
| C(18)-C(17)-Co(3) | 70.40(11) | C(2)-Co(4)-C(21) | 164.86(10) |
| C(16)-C(17)-Co(3) | 70.66(11) | C(22)-Co(4)-C(21) | 40.00(11) |
| C(19)-C(18)-C(17) | 107.8(2) | C(23)-Co(4)-C(21) | 66.51(10) |
| C(19)-C(18)-Co(3) | 70.96(12) | C(1)-Co(4)-C(25) | 108.47(9) |
| C(17)-C(18)-Co(3) | 69.94(11) | C(2)-Co(4)-C(25) | 129.69(10) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 108.7(2) | C(22)-Co(4)-C(25) | 66.35(10) |
| C(18)-C(19)-Co(3) | 69.82(12) | C(23)-Co(4)-C(25) | 65.89(10) |
| C(20)-C(19)-Co(3) | 71.14(12) | C(21)-Co(4)-C(25) | 39.00(12) |
| C(16)-C(20)-C(19) | 107.46(19) | C(1)-Co(4)-C(24) | 123.96(9) |
| C(16)-C(20)-Co(3) | 69.51(11) | C(2)-Co(4)-C(24) | 112.09(9) |
| C(19)-C(20)-Co(3) | 69.78(11) | C(22)-Co(4)-C(24) | 66.20(9) |
| C(25)-C(21)-C(22) | 108.0(2) | C(23)-Co(4)-C(24) | 39.07(10) |
| C(25)-C(21)-Co(4) | 71.29(14) | C(21)-Co(4)-C(24) | 65.58(11) |
| C(22)-C(21)-Co(4) | 68.83(12) | C(25)-Co(4)-C(24) | 38.97(12) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 107.6(2) | C(1)-Co(4)-Co(2) | 52.12(5) |
| C(23)-C(22)-Co(4) | 70.95(12) | C(2)-Co(4)-Co(2) | 76.97(5) |
| C(21)-C(22)-Co(4) | 71.17(13) | C(22)-Co(4)-Co(2) | 112.02(7) |
| C(24)-C(23)-C(22) | 107.8(2) | C(23)-Co(4)-Co(2) | 148.18(7) |
| C(24)-C(23)-Co(4) | 71.51(13) | C(21)-Co(4)-Co(2) | 101.82(7) |
| C(22)-C(23)-Co(4) | 69.08(12) | C(25)-Co(4)-Co(2) | 124.30(9) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 108.5(2) | C(24)-Co(4)-Co(2) | 163.20(9) |
| C(23)-C(24)-Co(4) | 69.42(12) | C(1)-Co(4)-Co(3) | 75.38(5) |
| C(25)-C(24)-Co(4) | 70.50(13) | C(2)-Co(4)-Co(3) | 51.03(5) |
| C(21)-C(25)-C(24) | 108.1(2) | C(22)-Co(4)-Co(3) | 111.17(7) |
| C(21)-C(25)-Co(4) | 69.71(13) | C(23)-Co(4)-Co(3) | 109.48(7) |
| C(24)-C(25)-Co(4) | 70.53(14) | C(21)-Co(4)-Co(3) | 141.41(9) |
| C(1)-Co(1)-C(2) | 44.73(7) | C(25)-Co(4)-Co(3) | 175.18(9) |
| C(1)-Co(1)-C(9) | 165.11(8) | C(24)-Co(4)-Co(3) | 136.51(9) |
| C(2)-Co(1)-C(9) | 147.83(8) | Co(2)-Co(4)-Co(3) | 60.268(10) |
| C(1)-Co(1)-C(10) | 153.16(7) | C(2)-Si(1)-C(5) | 113.74(9) |
| C(2)-Co(1)-C(10) | 117.58(7) | C(2)-Si(1)-C(4) | 108.07(10) |
| C(9)-Co(1)-C(10) | 40.42(8) | C(5)-Si(1)-C(4) | 109.44(13) |
| C(1)-Co(1)-C(8) | 128.18(8) | C(2)-Si(1)-C(3) | 111.60(9) |
| C(2)-Co(1)-C(8) | 171.74(8) | C(5)-Si(1)-C(3) | 103.99(13) |

| | | | |
|------------------------|----------|------------------------|------------|
| C(9)-Co(1)-C(8) | 40.03(8) | C(4)-Si(1)-C(3) | 109.95(13) |
|------------------------|----------|------------------------|------------|

Tabelle 23. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **58**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C(1) | 22(1) | 15(1) | 24(1) | 0(1) | 9(1) | 2(1) |
| C(2) | 19(1) | 14(1) | 25(1) | -1(1) | 6(1) | 1(1) |
| C(3) | 31(1) | 35(1) | 60(2) | 7(1) | -10(1) | 2(1) |
| C(4) | 33(1) | 46(1) | 72(2) | 1(1) | 24(1) | -11(1) |
| C(5) | 31(1) | 46(1) | 51(1) | -18(1) | -7(1) | 0(1) |
| C(6) | 36(1) | 14(1) | 50(1) | -2(1) | 18(1) | 1(1) |
| C(7) | 58(1) | 20(1) | 34(1) | 6(1) | 19(1) | 16(1) |
| C(8) | 36(1) | 26(1) | 34(1) | -5(1) | 0(1) | 16(1) |
| C(9) | 25(1) | 24(1) | 35(1) | -5(1) | 11(1) | 6(1) |
| C(10) | 30(1) | 19(1) | 28(1) | -7(1) | 8(1) | 3(1) |
| C(11) | 33(1) | 40(1) | 22(1) | -10(1) | 4(1) | -8(1) |
| C(12) | 24(1) | 36(1) | 28(1) | 3(1) | -3(1) | -2(1) |
| C(13) | 19(1) | 47(1) | 35(1) | -10(1) | 4(1) | -3(1) |
| C(14) | 28(1) | 53(1) | 29(1) | 0(1) | 4(1) | -19(1) |
| C(15) | 36(1) | 27(1) | 39(1) | -6(1) | 0(1) | -11(1) |
| C(16) | 36(1) | 33(1) | 20(1) | -2(1) | 12(1) | -1(1) |
| C(17) | 30(1) | 46(1) | 26(1) | 1(1) | 15(1) | -7(1) |
| C(18) | 54(1) | 32(1) | 30(1) | 3(1) | 16(1) | -17(1) |
| C(19) | 55(1) | 30(1) | 31(1) | 14(1) | 14(1) | 9(1) |
| C(20) | 34(1) | 39(1) | 20(1) | 5(1) | 3(1) | 0(1) |
| C(21) | 61(2) | 36(1) | 41(1) | -18(1) | 3(1) | 22(1) |
| C(22) | 42(1) | 14(1) | 66(2) | -5(1) | 19(1) | 1(1) |
| C(23) | 44(1) | 24(1) | 46(1) | 3(1) | 6(1) | 17(1) |
| C(24) | 30(1) | 29(1) | 91(2) | -11(1) | 24(1) | 8(1) |
| C(25) | 86(2) | 32(1) | 68(2) | 7(1) | 55(2) | 25(1) |
| Co(1) | 20(1) | 15(1) | 21(1) | -1(1) | 5(1) | 3(1) |
| Co(2) | 19(1) | 19(1) | 20(1) | -2(1) | 4(1) | -1(1) |
| Co(3) | 21(1) | 17(1) | 19(1) | 1(1) | 5(1) | -1(1) |
| Co(4) | 24(1) | 15(1) | 27(1) | 0(1) | 8(1) | 3(1) |
| Si(1) | 18(1) | 23(1) | 38(1) | 0(1) | 3(1) | -1(1) |

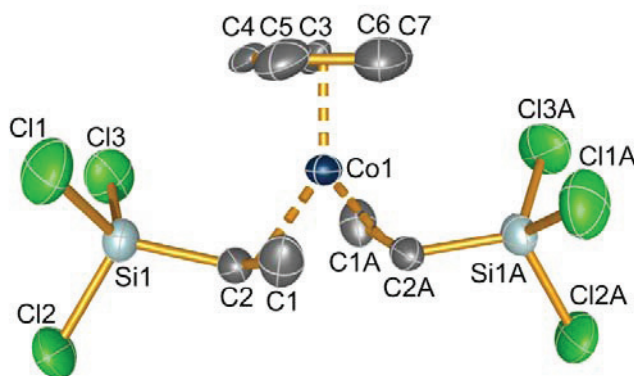
Tabelle 24. Endkoordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **58**.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| H(3A) | 5625 | 1139 | 4723 | 70 |
| H(3B) | 6897 | 1750 | 5168 | 70 |
| H(3C) | 6888 | 1237 | 4239 | 70 |
| H(4A) | 6282 | 2213 | 2486 | 73 |
| H(4B) | 7207 | 2822 | 3265 | 73 |
| H(4C) | 5737 | 3108 | 2536 | 73 |
| H(5A) | 4940 | 3659 | 4271 | 70 |
| H(5B) | 6225 | 3245 | 5061 | 70 |
| H(5C) | 4617 | 3034 | 5013 | 70 |
| H(6) | 3320 | 4136 | 3061 | 38 |
| H(7) | 1517 | 3974 | 1448 | 43 |
| H(8) | -715 | 3398 | 1705 | 41 |
| H(9) | -285 | 3181 | 3486 | 33 |
| H(10) | 2225 | 3651 | 4328 | 31 |
| H(11) | 276 | 999 | 42 | 39 |
| H(12) | -763 | 2321 | 329 | 38 |
| H(13) | -1733 | 2155 | 1753 | 41 |
| H(14) | -1328 | 733 | 2316 | 45 |
| H(15) | -47 | 20 | 1290 | 43 |
| H(16) | 1528 | 2382 | 5012 | 35 |
| H(17) | -470 | 1533 | 3993 | 39 |
| H(18) | 542 | 169 | 3818 | 45 |
| H(19) | 3144 | 184 | 4727 | 46 |
| H(20) | 3756 | 1546 | 5478 | 38 |
| H(21) | 2245 | -94 | 946 | 58 |
| H(22) | 2349 | -578 | 2607 | 48 |
| H(23) | 4718 | -158 | 3723 | 47 |
| H(24) | 6027 | 602 | 2759 | 58 |
| H(25) | 4496 | 656 | 1054 | 66 |
| H(1) | 3160(20) | 2249(13) | 1552(15) | 22(5) |

7.4 Kristallstrukturdaten von 60

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 60

| | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_6\text{CoSi}_2$ |
| Rel. Molmasse [g mol^{-1}] | 446.99 |
| Farbe | rot |
| Kristallform | Prisma |
| Kristallgröße ^[94] | 0.30x0.15x0.08 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $C2/c$ |
| a [Å] | 15.9701 (11) |
| b [Å] | 6.8829 (3) |
| c [Å] | 15.3137 (9) |
| α [°] | 90.00 |
| β [°] | 96.381 (5) |
| γ [°] | 90.00 |
| V [Å ³] | 1672.9 (2) |
| Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm^{-3}] | 1.775 |
| μ [mm^{-1}] | 2.106 |
| $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| T [K] | 200 (2) |
| Gemessene Reflexe | 8882 |
| Unabhängige Reflexe | 1573 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 1210 |
| Θ_{max} [°] | 25.49 |
| $R_{\text{int.}}$ | 0.0450 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0313 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.0765 |
| Restelektronendichte [e Å^{-3}] | 0.361 und -0.278 |
| GOF | 0.938 |
| Parameter | 102 |
| CCDC # | 764740 |

Schema 94. Nummerierung der Atome von **60**.**Tabelle 25.** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **60**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Co(1) | 0 | 2619(1) | 2500 | 32(1) |
| Si(1) | 1372(1) | 1050(2) | 1159(1) | 45(1) |
| Cl(2) | 1866(1) | -1483(2) | 757(1) | 77(1) |
| Cl(3) | 2355(1) | 2866(2) | 1496(1) | 82(1) |
| Cl(1) | 702(1) | 2180(2) | 78(1) | 80(1) |
| C(1) | 1015(3) | 989(7) | 2946(3) | 53(1) |
| C(2) | 764(2) | 542(3) | 2079(2) | 41(1) |
| C(3) | -530(2) | 5158(3) | 1866(2) | 49(2) |
| C(4) | 354(2) | 5135(3) | 1829(2) | 42(2) |
| C(5) | 755(2) | 5107(3) | 2704(2) | 62(2) |
| C(6) | 119(2) | 5114(3) | 3282(2) | 69(2) |
| C(7) | -675(2) | 5145(3) | 2764(2) | 63(2) |

Tabelle 26. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) von **60**.

| | | | |
|--------------|----------|---------------------|-------------|
| Co(1)-C(1) | 2.027(4) | C(5)#1-Co(1)-C(7)#1 | 66.18(6) |
| Co(1)-C(1)#1 | 2.027(4) | C(1)-Co(1)-C(7) | 143.02(16) |
| Co(1)-C(2) | 2.030(2) | C(1)#1-Co(1)-C(7) | 96.53(15) |
| Co(1)-C(2)#1 | 2.030(2) | C(2)-Co(1)-C(7) | 168.40(13) |
| Co(1)-C(6)#1 | 2.090(2) | C(2)#1-Co(1)-C(7) | 100.468(13) |
| Co(1)-C(6) | 2.090(2) | C(6)#1-Co(1)-C(7) | 54.29(13) |
| Co(1)-C(5) | 2.098(2) | C(6)-Co(1)-C(7) | 39.5 |
| Co(1)-C(5)#1 | 2.098(2) | C(5)-Co(1)-C(7) | 66.18(6) |
| Co(1)-C(7)#1 | 2.109(2) | C(5)#1-Co(1)-C(7) | 19.54(15) |
| Co(1)-C(7) | 2.109(2) | C(7)#1-Co(1)-C(7) | 68.91(12) |
| Co(1)-C(4)#1 | 2.122(2) | C(1)-Co(1)-C(4)#1 | 122.32(15) |
| Co(1)-C(4) | 2.122(2) | C(1)#1-Co(1)-C(4)#1 | 111.62(15) |

| | | | |
|---------------------|-------------|---------------------|------------|
| Si(1)-C(2) | 1.831(3) | C(2)-Co(1)-C(4)#1 | 158.47(4) |
| Si(1)-Cl(1) | 2.0247(17) | C(2)#1-Co(1)-C(4)#1 | 102.66(10) |
| Si(1)-Cl(3) | 2.0276(16) | C(6)#1-Co(1)-C(4)#1 | 66.08(6) |
| Si(1)-Cl(2) | 2.0371(15) | C(6)-Co(1)-C(4)#1 | 20.65(14) |
| C(1)-C(2) | 1.379(5) | C(5)-Co(1)-C(4)#1 | 56.04(12) |
| C(3)-C(7) | 14.195 | C(5)#1-Co(1)-C(4)#1 | 39.3 |
| C(3)-C(4) | 14.196 | C(7)#1-Co(1)-C(4)#1 | 65.75(6) |
| C(4)-C(5) | 14.196 | C(7)-Co(1)-C(4)#1 | 20.75(16) |
| C(5)-C(6) | 14.195 | C(1)-Co(1)-C(4) | 111.62(15) |
| C(6)-C(7) | 14.196 | C(1)#1-Co(1)-C(4) | 122.32(15) |
| C(1)-Co(1)-C(1)#1 | 112.8(3) | C(2)-Co(1)-C(4) | 102.66(10) |
| C(1)-Co(1)-C(2) | 39.74(15) | C(2)#1-Co(1)-C(4) | 158.47(4) |
| C(1)#1-Co(1)-C(2) | 89.41(15) | C(6)#1-Co(1)-C(4) | 20.65(14) |
| C(1)-Co(1)-C(2)#1 | 89.41(15) | C(6)-Co(1)-C(4) | 66.08(6) |
| C(1)#1-Co(1)-C(2)#1 | 39.74(15) | C(5)-Co(1)-C(4) | 39.3 |
| C(2)-Co(1)-C(2)#1 | 90.48(12) | C(5)#1-Co(1)-C(4) | 56.04(12) |
| C(1)-Co(1)-C(6)#1 | 131.77(15) | C(7)#1-Co(1)-C(4) | 20.75(16) |
| C(1)#1-Co(1)-C(6)#1 | 104.08(16) | C(7)-Co(1)-C(4) | 65.75(6) |
| C(2)-Co(1)-C(6)#1 | 114.60(4) | C(4)#1-Co(1)-C(4) | 70.61(13) |
| C(2)#1-Co(1)-C(6)#1 | 137.82(14) | C(2)-Si(1)-Cl(1) | 115.13(11) |
| C(1)-Co(1)-C(6) | 104.08(16) | C(2)-Si(1)-Cl(3) | 112.61(11) |
| C(1)#1-Co(1)-C(6) | 131.77(15) | Cl(1)-Si(1)-Cl(3) | 107.18(8) |
| C(2)-Co(1)-C(6) | 137.82(14) | C(2)-Si(1)-Cl(2) | 108.99(8) |
| C(2)#1-Co(1)-C(6) | 114.59(4) | Cl(1)-Si(1)-Cl(2) | 105.56(8) |
| C(6)#1-Co(1)-C(6) | 69.48(14) | Cl(3)-Si(1)-Cl(2) | 106.85(7) |
| C(1)-Co(1)-C(5) | 88.65(16) | C(2)-C(1)-Co(1) | 70.27(19) |
| C(1)#1-Co(1)-C(5) | 157.98(16) | C(1)-C(2)-Si(1) | 125.1(2) |
| C(2)-Co(1)-C(5) | 105.46(10) | C(1)-C(2)-Co(1) | 69.99(19) |
| C(2)#1-Co(1)-C(5) | 152.03(3) | Si(1)-C(2)-Co(1) | 119.90(11) |
| C(6)#1-Co(1)-C(5) | 55.15(15) | C(7)-C(3)-C(4) | 108.0 |
| C(6)-Co(1)-C(5) | 39.6 | C(7)-C(3)-Co(1) | 69.67(7) |
| C(1)-Co(1)-C(5)#1 | 157.98(16) | C(4)-C(3)-Co(1) | 70.24(6) |
| C(1)#1-Co(1)-C(5)#1 | 88.65(16) | C(3)-C(4)-C(5) | 108.0 |
| C(2)-Co(1)-C(5)#1 | 152.03(3) | C(3)-C(4)-Co(1) | 70.75(7) |
| C(2)#1-Co(1)-C(5)#1 | 105.46(10) | C(5)-C(4)-Co(1) | 69.44(8) |
| C(6)#1-Co(1)-C(5)#1 | 39.6 | C(6)-C(5)-C(4) | 108.0 |
| C(6)-Co(1)-C(5)#1 | 55.15(15) | C(6)-C(5)-Co(1) | 69.87(7) |
| C(5)-Co(1)-C(5)#1 | 70.55(13) | C(4)-C(5)-Co(1) | 71.26(8) |
| C(1)-Co(1)-C(7)#1 | 96.53(15) | C(5)-C(6)-C(7) | 108.0 |
| C(1)#1-Co(1)-C(7)#1 | 143.02(16) | C(5)-C(6)-Co(1) | 70.51(6) |
| C(2)-Co(1)-C(7)#1 | 100.468(13) | C(7)-C(6)-Co(1) | 70.97(7) |
| C(2)#1-Co(1)-C(7)#1 | 168.40(13) | C(3)-C(7)-C(6) | 108.0 |
| C(6)#1-Co(1)-C(7)#1 | 39.5 | C(3)-C(7)-Co(1) | 71.19(7) |
| C(6)-Co(1)-C(7)#1 | 54.29(13) | C(6)-C(7)-Co(1) | 69.51(8) |
| C(5)-Co(1)-C(7)#1 | 19.54(15) | | |

Tabelle 27. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **60**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Co(1) | 38(1) | 24(1) | 35(1) | 0 | 5(1) | 0 |
| Si(1) | 43(1) | 46(1) | 48(1) | 5(1) | 16(1) | 0(1) |
| Cl(2) | 86(1) | 68(1) | 87(1) | -6(1) | 48(1) | 17(1) |
| Cl(3) | 52(1) | 85(1) | 114(1) | -5(1) | 25(1) | -23(1) |
| Cl(1) | 97(1) | 99(1) | 46(1) | 14(1) | 11(1) | 16(1) |
| C(1) | 42(2) | 69(3) | 48(2) | 17(2) | 7(2) | 15(2) |
| C(2) | 41(2) | 32(2) | 52(2) | 2(2) | 18(2) | 2(1) |
| C(3) | 44(3) | 34(3) | 76(4) | 21(3) | 31(3) | 6(2) |
| C(4) | 37(3) | 23(2) | 68(4) | 9(3) | 18(3) | -8(2) |
| C(5) | 74(4) | 38(3) | 74(5) | -1(3) | 13(3) | -22(3) |
| C(6) | 88(4) | 44(3) | 78(4) | -9(3) | 27(4) | -13(3) |
| C(7) | 76(4) | 40(3) | 78(5) | 7(3) | 36(3) | 6(3) |

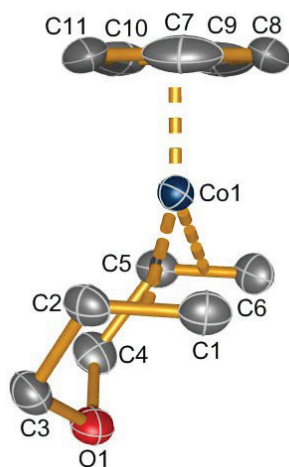
Tabelle 28. Endkoordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **60**.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| H(1A) | 850(30) | 140(70) | 3430(30) | 64(13) |
| H(1B) | 1530(30) | 1920(60) | 3080(30) | 60(12) |
| H(2) | 430(20) | -510(50) | 1930(20) | 35(9) |
| H(3) | -951 | 5179 | 1376 | 59 |
| H(4) | 629 | 5137 | 1310 | 50 |
| H(5) | 1346 | 5088 | 2873 | 74 |
| H(6) | 209 | 5099 | 3905 | 82 |
| H(7) | -1210 | 5156 | 2980 | 75 |

7.5 Kristallstrukturdaten von 61

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 61

| | |
|---|-------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₁ H ₁₅ CoO |
| Rel. Molmasse [g mol ⁻¹] | 222.16 |
| Farbe | orange |
| Kristallform | Prisma |
| Kristallgröße ^[94] | 0.20x0.15x0.10 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 11.3734 (4) |
| <i>b</i> [Å] | 7.4820 (3) |
| <i>c</i> [Å] | 11.7728 (5) |
| α [°] | 90.00 |
| β [°] | 106.919 (3) |
| γ [°] | 90.00 |
| <i>V</i> [Å ³] | 958.45 (7) |
| <i>Z</i> | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.540 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.744 |
| MoK α [Å] | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 200 (2) |
| Gemessene Reflexe | 11675 |
| Unabhängige Reflexe | 2032 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 1623 |
| Θ_{max} [°] | 26.72 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0314 |
| <i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0210 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.0478 |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | 0.302 und -0.184 |
| GOF | 0.913 |
| Parameter | 142 |
| CCDC # | 764741 |

Schema 95. Nummerierung der Atome von **61**.**Tabelle 29.** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **61**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------------|---------|----------|---------|-------|
| C(1) | 6845(2) | 272(3) | 2422(2) | 29(1) |
| C(2) | 6698(2) | 847(2) | 3501(2) | 28(1) |
| C(3) | 7123(2) | -230(3) | 4618(2) | 35(1) |
| C(4) | 5588(2) | -2401(3) | 4332(2) | 36(1) |
| C(5) | 4730(2) | -1887(2) | 3142(2) | 30(1) |
| C(6) | 4946(2) | -2318(2) | 2066(2) | 32(1) |
| C(7) | 4762(2) | 2800(3) | 1441(2) | 51(1) |
| C(8) | 4103(2) | 1504(2) | 676(2) | 46(1) |
| C(9) | 3277(2) | 777(3) | 1214(2) | 53(1) |
| C(10) | 3403(2) | 1642(3) | 2285(2) | 59(1) |
| C(11) | 4321(2) | 2901(3) | 2419(2) | 58(1) |
| O(1) | 6848(1) | -2078(2) | 4477(1) | 34(1) |
| Co(1) | 5041(1) | 352(1) | 2305(1) | 21(1) |

Tabelle 30. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) von **61**.

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.396(3) | Co(1)-C(6)-H(6B) | 110.6(12) |
| C(1)-Co(1) | 2.0177(17) | H(6A)-C(6)-H(6B) | 112.4(17) |
| C(1)-H(1A) | 0.92(2) | C(11)-C(7)-C(8) | 108.69(17) |
| C(1)-H(1B) | 0.93(2) | C(11)-C(7)-Co(1) | 71.39(11) |
| C(2)-C(3) | 1.497(2) | C(8)-C(7)-Co(1) | 71.20(10) |
| C(2)-Co(1) | 2.0316(16) | C(11)-C(7)-H(7) | 125.7 |
| C(2)-H(2) | 0.93(2) | C(8)-C(7)-H(7) | 125.7 |
| C(3)-O(1) | 1.417(2) | Co(1)-C(7)-H(7) | 123.4 |

| | | | |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| C(3)-H(3A) | 0.9900 | C(7)-C(8)-C(9) | 106.69(16) |
| C(3)-H(3B) | 0.9900 | C(7)-C(8)-Co(1) | 69.94(10) |
| C(4)-O(1) | 1.414(2) | C(9)-C(8)-Co(1) | 69.62(10) |
| C(4)-C(5) | 1.505(3) | C(7)-C(8)-H(8) | 126.7 |
| C(4)-H(4A) | 0.9900 | C(9)-C(8)-H(8) | 126.7 |
| C(4)-H(4B) | 0.9900 | Co(1)-C(8)-H(8) | 125.4 |
| C(5)-C(6) | 1.397(3) | C(10)-C(9)-C(8) | 109.12(17) |
| C(5)-Co(1) | 2.0261(17) | C(10)-C(9)-Co(1) | 71.46(11) |
| C(5)-H(5) | 0.92(2) | C(8)-C(9)-Co(1) | 71.41(11) |
| C(6)-Co(1) | 2.0157(17) | C(10)-C(9)-H(9) | 125.4 |
| C(6)-H(6A) | 0.97(2) | C(8)-C(9)-H(9) | 125.4 |
| C(6)-H(6B) | 0.98(2) | Co(1)-C(9)-H(9) | 123.3 |
| C(7)-C(11) | 1.3841(17) | C(11)-C(10)-C(9) | 107.24(17) |
| C(7)-C(8) | 1.3856(16) | C(11)-C(10)-Co(1) | 70.85(12) |
| C(7)-Co(1) | 2.0741(19) | C(9)-C(10)-Co(1) | 69.58(11) |
| C(7)-H(7) | 0.9500 | C(11)-C(10)-H(10) | 126.4 |
| C(8)-C(9) | 1.3872(17) | C(9)-C(10)-H(10) | 126.4 |
| C(8)-Co(1) | 2.0904(18) | Co(1)-C(10)-H(10) | 124.8 |
| C(8)-H(8) | 0.9500 | C(10)-C(11)-C(7) | 108.23(17) |
| C(9)-C(10) | 1.3870(17) | C(10)-C(11)-Co(1) | 70.64(11) |
| C(9)-Co(1) | 2.0674(19) | C(7)-C(11)-Co(1) | 69.82(11) |
| C(9)-H(9) | 0.9500 | C(10)-C(11)-H(11) | 125.9 |
| C(10)-C(11) | 1.3804(17) | C(7)-C(11)-H(11) | 125.9 |
| C(10)-Co(1) | 2.091(2) | Co(1)-C(11)-H(11) | 125.2 |
| C(10)-H(10) | 0.9500 | C(4)-O(1)-C(3) | 111.26(14) |
| C(11)-Co(1) | 2.0942(19) | C(6)-Co(1)-C(1) | 89.52(9) |
| C(11)-H(11) | 0.9500 | C(6)-Co(1)-C(5) | 40.43(7) |
| C(2)-C(1)-Co(1) | 70.36(10) | C(1)-Co(1)-C(5) | 105.06(8) |
| C(2)-C(1)-H(1A) | 120.3(13) | C(6)-Co(1)-C(2) | 106.16(8) |
| Co(1)-C(1)-H(1A) | 108.1(12) | C(1)-Co(1)-C(2) | 40.34(7) |
| C(2)-C(1)-H(1B) | 118.6(12) | C(5)-Co(1)-C(2) | 94.10(7) |
| Co(1)-C(1)-H(1B) | 112.9(12) | C(6)-Co(1)-C(9) | 93.62(8) |
| H(1A)-C(1)-H(1B) | 116.1(18) | C(1)-Co(1)-C(9) | 146.17(8) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 122.65(17) | C(5)-Co(1)-C(9) | 98.90(8) |
| C(1)-C(2)-Co(1) | 69.30(9) | C(2)-Co(1)-C(9) | 159.92(8) |
| C(3)-C(2)-Co(1) | 120.54(12) | C(6)-Co(1)-C(7) | 144.30(8) |
| C(1)-C(2)-H(2) | 117.1(12) | C(1)-Co(1)-C(7) | 93.85(9) |
| C(3)-C(2)-H(2) | 113.5(12) | C(5)-Co(1)-C(7) | 160.96(8) |
| Co(1)-C(2)-H(2) | 105.1(12) | C(2)-Co(1)-C(7) | 99.07(8) |
| O(1)-C(3)-C(2) | 114.70(14) | C(9)-Co(1)-C(7) | 64.98(8) |
| O(1)-C(3)-H(3A) | 108.6 | C(6)-Co(1)-C(8) | 106.75(7) |
| C(2)-C(3)-H(3A) | 108.6 | C(1)-Co(1)-C(8) | 108.20(8) |
| O(1)-C(3)-H(3B) | 108.6 | C(5)-Co(1)-C(8) | 132.27(7) |
| C(2)-C(3)-H(3B) | 108.6 | C(2)-Co(1)-C(8) | 133.12(7) |
| H(3A)-C(3)-H(3B) | 107.6 | C(9)-Co(1)-C(8) | 38.98(5) |

| | | | |
|-------------------------|------------|--------------------------|-----------|
| O(1)-C(4)-C(5) | 115.38(15) | C(7)-Co(1)-C(8) | 38.87(5) |
| O(1)-C(4)-H(4A) | 108.4 | C(6)-Co(1)-C(10) | 116.41(9) |
| C(5)-C(4)-H(4A) | 108.4 | C(1)-Co(1)-C(10) | 154.05(9) |
| O(1)-C(4)-H(4B) | 108.4 | C(5)-Co(1)-C(10) | 96.12(8) |
| C(5)-C(4)-H(4B) | 108.4 | C(2)-Co(1)-C(10) | 124.56(8) |
| H(4A)-C(4)-H(4B) | 107.5 | C(9)-Co(1)-C(10) | 38.96(5) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 123.22(18) | C(7)-Co(1)-C(10) | 65.05(9) |
| C(6)-C(5)-Co(1) | 69.38(10) | C(8)-Co(1)-C(10) | 65.43(8) |
| C(4)-C(5)-Co(1) | 120.41(13) | C(6)-Co(1)-C(11) | 154.85(9) |
| C(6)-C(5)-H(5) | 121.2(13) | C(1)-Co(1)-C(11) | 115.54(9) |
| C(4)-C(5)-H(5) | 109.1(13) | C(5)-Co(1)-C(11) | 126.54(8) |
| Co(1)-C(5)-H(5) | 107.0(12) | C(2)-Co(1)-C(11) | 95.21(8) |
| C(5)-C(6)-Co(1) | 70.18(10) | C(9)-Co(1)-C(11) | 64.73(8) |
| C(5)-C(6)-H(6A) | 120.6(11) | C(7)-Co(1)-C(11) | 38.78(5) |
| Co(1)-C(6)-H(6A) | 115.7(12) | C(8)-Co(1)-C(11) | 65.07(8) |
| C(5)-C(6)-H(6B) | 119.9(12) | C(10)-Co(1)-C(11) | 38.51(5) |

Tabelle 31. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C(1) | 22(1) | 31(1) | 35(1) | 3(1) | 8(1) | -2(1) |
| C(2) | 23(1) | 26(1) | 31(1) | -1(1) | 0(1) | -4(1) |
| C(3) | 33(1) | 35(1) | 28(1) | -4(1) | -2(1) | -1(1) |
| C(4) | 43(1) | 32(1) | 33(1) | 8(1) | 10(1) | -3(1) |
| C(5) | 26(1) | 27(1) | 36(1) | 3(1) | 8(1) | -5(1) |
| C(6) | 35(1) | 22(1) | 33(1) | -5(1) | 3(1) | -5(1) |
| C(7) | 42(1) | 31(1) | 73(2) | 25(1) | 6(1) | 9(1) |
| C(8) | 58(1) | 53(1) | 23(1) | 8(1) | 6(1) | 32(1) |
| C(9) | 28(1) | 41(1) | 72(2) | 8(1) | -15(1) | 6(1) |
| C(10) | 50(1) | 80(2) | 55(1) | 31(1) | 29(1) | 45(1) |
| C(11) | 81(2) | 39(1) | 39(1) | -8(1) | -9(1) | 37(1) |
| O(1) | 36(1) | 29(1) | 31(1) | 4(1) | 3(1) | 7(1) |
| Co(1) | 21(1) | 20(1) | 20(1) | -1(1) | 3(1) | 1(1) |

Tabelle 32. Endkoordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------------|----------|----------|----------|--------------|
| H(3A) | 8024 | -88 | 4947 | 41 |
| H(3B) | 6741 | 264 | 5207 | 41 |
| H(4A) | 5345 | -1736 | 4955 | 44 |

| | | | | |
|--------------|----------|-----------|----------|-------|
| H(4B) | 5478 | -3690 | 4462 | 44 |
| H(7) | 5408 | 3503 | 1316 | 61 |
| H(8) | 4198 | 1177 | -72 | 55 |
| H(9) | 2715 | -163 | 900 | 64 |
| H(10) | 2944 | 1412 | 2826 | 71 |
| H(11) | 4603 | 3698 | 3069 | 70 |
| H(1A) | 6988(17) | 1090(30) | 1892(17) | 31(5) |
| H(1B) | 7129(18) | -880(30) | 2373(17) | 33(5) |
| H(2) | 6710(18) | 2070(30) | 3632(17) | 32(5) |
| H(5) | 3950(20) | -1800(30) | 3202(18) | 34(5) |
| H(6A) | 5708(19) | -2900(30) | 2054(17) | 32(5) |
| H(6B) | 4260(20) | -2630(30) | 1376(19) | 38(5) |

7.6 Kristallstrukturdaten von 62

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 62

| | |
|--|------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₁ H ₁₅ Co |
| Rel. Molmasse [g mol ⁻¹] | 206.16 |
| Farbe | rot |
| Kristallform | Prisma |
| Kristallgröße ^[94] | 0.25x0.20x0.15 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>Pn</i> |
| a [Å] | 5.6233 (6) |
| b [Å] | 12.5738 (13) |
| c [Å] | 6.7557 (7) |
| α [°] | 90.00 |
| β [°] | 100.803 (8) |
| γ [°] | 90.00 |
| V [Å ³] | 469.20 (8) |
| Z | 2 |
| ρ _{calc.} [g cm ⁻³] | 1.459 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.767 |
| MoK _α [Å] | 0.71073 |
| T [K] | 200 (2) |
| Gemessene Reflexe | 5314 |
| Unabhängige Reflexe | 1911 |

| | |
|---|---------------------|
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 1734 |
| Θ_{\max} [°] | 26.73 |
| Rint. | 0.0454 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0412 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.0930 |
| Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$] | 0.931 und -0.471 |
| GOF | 1.054 |
| Parameter | 108 |
| CCDC # | 764742 |

Schema 96. Nummerierung der Atome von **62**.

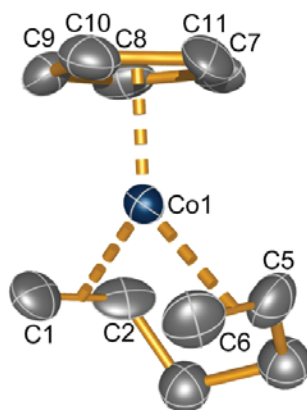


Tabelle 33. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **62**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------------|-----------|----------|-----------|--------|
| C(1) | 3810(20) | 7358(5) | 11324(12) | 48(1) |
| C(2) | 1540(20) | 7766(4) | 11408(11) | 49(1) |
| C(5) | 1480(20) | 8755(3) | 7863(10) | 52(1) |
| C(6) | 3530(20) | 8282(4) | 7294(12) | 51(1) |
| C(7) | -1590(20) | 6369(4) | 8035(14) | 57(1) |
| C(8) | -920(20) | 6647(4) | 6215(12) | 50(1) |
| C(9) | 1340(20) | 6169(4) | 6180(11) | 41(1) |
| C(10) | 2070(20) | 5585(5) | 7942(14) | 44(1) |
| C(11) | 260(20) | 5729(5) | 9092(15) | 52(2) |
| Co(1) | 1634(18) | 7202(1) | 8635(9) | 28(1) |
| C(3A) | 760(20) | 8919(4) | 11333(13) | 53(2) |
| C(4A) | 1915(16) | 9442(6) | 9733(10) | 55(2) |
| C(3B) | 2030(70) | 8950(8) | 11550(40) | 67(11) |
| C(4B) | 770(60) | 9400(30) | 9550(20) | 72(12) |

Tabelle 34. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **62**.

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|----------|
| C(1)-C(2) | 1.388(8) | C(9)-C(10)-Co(1) | 69.7(3) |
| C(1)-Co(1) | 2.001(5) | C(11)-C(10)-Co(1) | 68.1(4) |
| C(2)-C(3A) | 1.513(5) | C(10)-C(11)-C(7) | 109.9(6) |
| C(2)-C(3B) | 1.513(5) | C(10)-C(11)-Co(1) | 72.6(4) |
| C(2)-Co(1) | 2.013(4) | C(7)-C(11)-Co(1) | 70.8(3) |
| C(5)-C(6) | 1.409(8) | C(1)-Co(1)-C(2) | 40.4(2) |
| C(5)-C(4A) | 1.512(5) | C(1)-Co(1)-C(5) | 97.4(2) |
| C(5)-C(4B) | 1.513(5) | C(2)-Co(1)-C(5) | 83.8(2) |
| C(5)-Co(1) | 2.019(4) | C(1)-Co(1)-C(6) | 93.2(2) |
| C(6)-Co(1) | 2.039(5) | C(2)-Co(1)-C(6) | 106.6(2) |
| C(7)-C(8) | 1.398(9) | C(5)-Co(1)-C(6) | 40.6(2) |
| C(7)-C(11) | 1.403(10) | C(1)-Co(1)-C(11) | 97.8(3) |
| C(7)-Co(1) | 2.069(5) | C(2)-Co(1)-C(11) | 95.9(2) |
| C(8)-C(9) | 1.409(7) | C(5)-Co(1)-C(11) | 155.9(3) |
| C(8)-Co(1) | 2.084(5) | C(6)-Co(1)-C(11) | 155.5(2) |
| C(9)-C(10) | 1.393(8) | C(1)-Co(1)-C(7) | 126.3(3) |
| C(9)-Co(1) | 2.088(4) | C(2)-Co(1)-C(7) | 100.7(2) |
| C(10)-C(11) | 1.402(8) | C(5)-Co(1)-C(7) | 116.5(3) |
| C(10)-Co(1) | 2.111(7) | C(6)-Co(1)-C(7) | 139.6(3) |
| C(11)-Co(1) | 2.051(5) | C(11)-Co(1)-C(7) | 39.8(3) |
| C(3A)-C(4A) | 1.513(5) | C(1)-Co(1)-C(8) | 163.7(2) |
| C(3B)-C(4B) | 1.513(5) | C(2)-Co(1)-C(8) | 135.6(2) |
| C(2)-C(1)-Co(1) | 70.2(3) | C(5)-Co(1)-C(8) | 97.6(2) |
| C(1)-C(2)-C(3A) | 128.2(6) | C(6)-Co(1)-C(8) | 102.4(2) |
| C(1)-C(2)-C(3B) | 102(2) | C(11)-Co(1)-C(8) | 66.0(3) |
| C(3A)-C(2)-C(3B) | 26.9(15) | C(7)-Co(1)-C(8) | 39.3(3) |
| C(1)-C(2)-Co(1) | 69.3(3) | C(1)-Co(1)-C(9) | 136.5(2) |
| C(3A)-C(2)-Co(1) | 111.4(4) | C(2)-Co(1)-C(9) | 161.1(2) |
| C(3B)-C(2)-Co(1) | 111.8(13) | C(5)-Co(1)-C(9) | 113.8(2) |
| C(6)-C(5)-C(4A) | 117.2(6) | C(6)-Co(1)-C(9) | 91.8(2) |
| C(6)-C(5)-C(4B) | 141(2) | C(11)-Co(1)-C(9) | 65.3(2) |
| C(4A)-C(5)-C(4B) | 24(2) | C(7)-Co(1)-C(9) | 66.0(2) |
| C(6)-C(5)-Co(1) | 70.4(3) | C(8)-Co(1)-C(9) | 39.5(2) |
| C(4A)-C(5)-Co(1) | 110.2(4) | C(1)-Co(1)-C(10) | 102.7(3) |
| C(4B)-C(5)-Co(1) | 109.1(15) | C(2)-Co(1)-C(10) | 124.8(2) |
| C(5)-C(6)-Co(1) | 68.9(3) | C(5)-Co(1)-C(10) | 151.1(2) |
| C(8)-C(7)-C(11) | 107.0(5) | C(6)-Co(1)-C(10) | 116.8(2) |
| C(8)-C(7)-Co(1) | 70.9(3) | C(11)-Co(1)-C(10) | 39.3(2) |
| C(11)-C(7)-Co(1) | 69.4(3) | C(7)-Co(1)-C(10) | 66.6(2) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 107.6(5) | C(8)-Co(1)-C(10) | 66.1(2) |
| C(7)-C(8)-Co(1) | 69.8(3) | C(9)-Co(1)-C(10) | 38.8(2) |
| C(9)-C(8)-Co(1) | 70.4(3) | C(2)-C(3A)-C(4A) | 106.2(5) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 109.4(5) | C(5)-C(4A)-C(3A) | 109.0(5) |

| | | | |
|-------------------------|----------|-------------------------|--------|
| C(10)-C(9)-Co(1) | 71.5(3) | C(4B)-C(3B)-C(2) | 105(2) |
| C(8)-C(9)-Co(1) | 70.1(3) | C(3B)-C(4B)-C(5) | 109(2) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 106.1(6) | | |

Tabelle 35. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **62**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C(1) | 42(3) | 66(3) | 31(2) | -1(2) | -8(2) | -3(2) |
| C(2) | 64(3) | 56(3) | 29(2) | -6(2) | 11(2) | -2(3) |
| C(5) | 75(4) | 17(2) | 57(3) | 12(2) | -4(3) | -2(2) |
| C(6) | 60(3) | 46(3) | 51(3) | 7(2) | 18(2) | -15(2) |
| C(7) | 32(2) | 50(3) | 94(4) | -26(3) | 22(2) | -17(2) |
| C(8) | 44(3) | 41(3) | 57(3) | -16(2) | -15(2) | -2(2) |
| C(9) | 49(3) | 34(2) | 41(2) | -10(2) | 9(2) | 1(2) |
| C(10) | 48(3) | 26(2) | 58(3) | -1(2) | 10(3) | -6(2) |
| C(11) | 75(5) | 28(3) | 63(4) | 2(2) | 36(4) | -15(3) |
| Co(1) | 27(1) | 27(1) | 31(1) | 1(1) | 6(1) | -2(1) |

Tabelle 36. Endkoordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **62**.

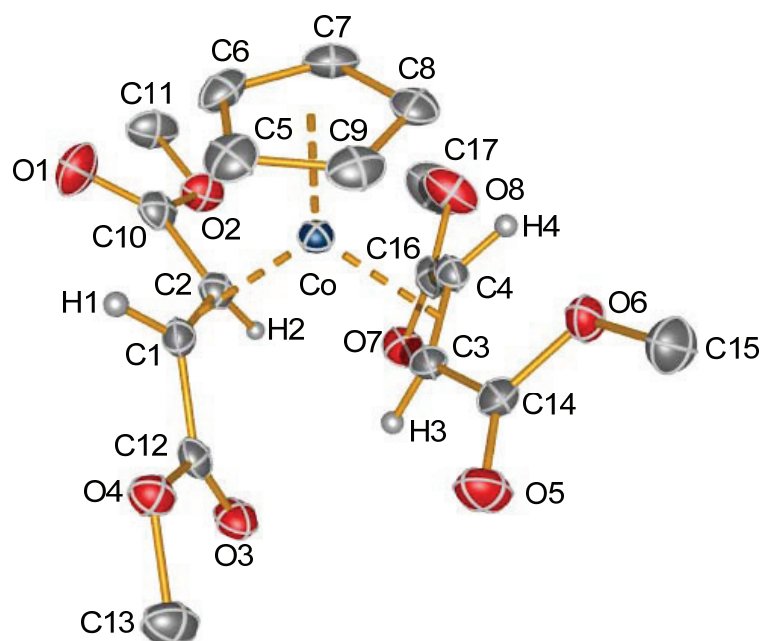
| | x | y | z | U(eq) |
|---------------|----------|----------|----------|--------------|
| H(1A) | 4281 | 6694 | 12087 | 58 |
| H(1B) | 5151 | 7878 | 11411 | 58 |
| H(2A) | 592 | 7305 | 12183 | 59 |
| H(2B) | 497 | 7421 | 12268 | 59 |
| H(5A) | 139 | 8974 | 6749 | 62 |
| H(5B) | 205 | 8846 | 6628 | 62 |
| H(6A) | 5128 | 8498 | 8061 | 62 |
| H(6B) | 3481 | 8193 | 5832 | 62 |
| H(7) | -3038 | 6574 | 8474 | 69 |
| H(8) | -1821 | 7079 | 5187 | 61 |
| H(9) | 2226 | 6235 | 5121 | 49 |
| H(10) | 3502 | 5173 | 8292 | 53 |
| H(11) | 292 | 5437 | 10394 | 63 |
| H(3A1) | 1310 | 9264 | 12656 | 64 |
| H(3A2) | -1028 | 8973 | 10979 | 64 |
| H(4A1) | 1203 | 10156 | 9412 | 66 |
| H(4A2) | 3676 | 9527 | 10232 | 66 |
| H(3B1) | 1362 | 9266 | 12674 | 80 |

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|----|
| H(3B2) | 3789 | 9094 | 11772 | 80 |
| H(4B1) | 1240 | 10151 | 9435 | 86 |
| H(4B2) | -1008 | 9368 | 9459 | 86 |

7.7 Kristallstrukturdaten von 65

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 65

| | |
|---|--|
| Summenformel | C ₁₇ H ₂₁ CoO ₈ |
| Rel. Molmasse [g mol ⁻¹] | 412.27 |
| Farbe | rot |
| Kristallform | Prisma |
| Kristallgröße ^[94] | 0.41x0.12x0.06 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 7.4655(3) |
| <i>b</i> [Å] | 17.3462(5) |
| <i>c</i> [Å] | 13.7856(5) |
| α [°] | 90.00 |
| β [°] | 97.460(3) |
| γ [°] | 90.00 |
| <i>V</i> [Å ³] | 1770.10(11) |
| <i>Z</i> | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.547 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.012 |
| MoK α [Å] | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 150(2) |
| Gemessene Reflexe | 33495 |
| Unabhängige Reflexe | 4774 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 3334 |
| Θ_{max} [°] | 29.19 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0478 |
| <i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0282 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.0556 |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | 0.314 und -0.224 |
| GOF | 0.822 |

Schema 97. Nummerierung der Atome von **65**.**Tabelle 37.** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **65**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|----------|-------|
| C(1) | -371(2) | 2355(1) | 7186(1) | 21(1) |
| C(2) | -218(2) | 3015(1) | 7782(1) | 21(1) |
| C(3) | 2137(2) | 1829(1) | 8939(1) | 21(1) |
| C(4) | 1567(2) | 2306(1) | 9669(1) | 21(1) |
| C(5) | -2219(2) | 1083(1) | 8382(1) | 28(1) |
| C(6) | -1518(2) | 1138(1) | 9365(1) | 29(1) |
| C(7) | -2139(2) | 1846(1) | 9737(1) | 30(1) |
| C(8) | -3209(2) | 2222(1) | 8978(1) | 28(1) |
| C(9) | -3249(2) | 1758(1) | 8133(1) | 27(1) |
| C(10) | 1192(2) | 2028(1) | 6771(1) | 24(1) |
| C(11) | 2091(3) | 988(2) | 5842(2) | 51(1) |
| C(12) | -1669(2) | 3590(1) | 7804(1) | 23(1) |
| C(13) | -4707(2) | 3915(1) | 7257(2) | 35(1) |
| C(14) | 2596(2) | 1010(1) | 9139(1) | 25(1) |
| C(15) | 3864(2) | -92(1) | 8489(2) | 38(1) |
| C(16) | 2106(2) | 3124(1) | 9749(1) | 21(1) |
| C(17) | 1709(2) | 4285(1) | 10577(2) | 32(1) |
| O(1) | 2691(2) | 2303(1) | 6833(1) | 30(1) |
| O(2) | 708(2) | 1381(1) | 6286(1) | 37(1) |
| O(3) | -1493(2) | 4182(1) | 8262(1) | 36(1) |

| | | | | |
|--------------|----------|---------|----------|-------|
| O(4) | -3217(2) | 3389(1) | 7251(1) | 27(1) |
| O(5) | 2482(2) | 666(1) | 9890(1) | 37(1) |
| O(6) | 3214(2) | 691(1) | 8364(1) | 30(1) |
| O(7) | 3101(2) | 3451(1) | 9259(1) | 29(1) |
| O(8) | 1354(2) | 3470(1) | 10469(1) | 25(1) |
| Co(1) | -570(1) | 2058(1) | 8608(1) | 17(1) |

Tabelle 38. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **65**.

| | | | |
|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.404(2) | C(8)-C(9)-C(5) | 108.53(16) |
| C(1)-C(10) | 1.478(2) | C(8)-C(9)-Co(1) | 71.50(9) |
| C(1)-Co(1) | 2.0504(15) | C(5)-C(9)-Co(1) | 70.32(9) |
| C(2)-C(12) | 1.476(2) | O(1)-C(10)-O(2) | 123.75(15) |
| C(2)-Co(1) | 2.0478(16) | O(1)-C(10)-C(1) | 126.25(16) |
| C(3)-C(4) | 1.410(2) | O(2)-C(10)-C(1) | 109.98(13) |
| C(3)-C(14) | 1.478(2) | O(3)-C(12)-O(4) | 123.09(16) |
| C(3)-Co(1) | 2.0518(15) | O(3)-C(12)-C(2) | 123.82(15) |
| C(4)-C(16) | 1.475(2) | O(4)-C(12)-C(2) | 113.09(14) |
| C(4)-Co(1) | 2.0646(15) | O(5)-C(14)-O(6) | 123.39(16) |
| C(5)-C(6) | 1.391(3) | O(5)-C(14)-C(3) | 126.42(16) |
| C(5)-C(9) | 1.418(2) | O(6)-C(14)-C(3) | 110.18(14) |
| C(5)-Co(1) | 2.0920(17) | O(7)-C(16)-O(8) | 123.23(15) |
| C(6)-C(7) | 1.430(3) | O(7)-C(16)-C(4) | 126.28(15) |
| C(6)-Co(1) | 2.0806(17) | O(8)-C(16)-C(4) | 110.48(13) |
| C(7)-C(8) | 1.394(3) | C(10)-O(2)-C(11) | 116.74(14) |
| C(7)-Co(1) | 2.0988(16) | C(12)-O(4)-C(13) | 116.07(14) |
| C(8)-C(9) | 1.413(3) | C(14)-O(6)-C(15) | 116.04(14) |
| C(8)-Co(1) | 2.1177(15) | C(16)-O(8)-C(17) | 115.20(13) |
| C(9)-Co(1) | 2.0884(16) | C(2)-Co(1)-C(1) | 40.08(6) |
| C(10)-O(1) | 1.2090(19) | C(2)-Co(1)-C(3) | 95.03(6) |
| C(10)-O(2) | 1.333(2) | C(1)-Co(1)-C(3) | 94.03(6) |
| C(11)-O(2) | 1.437(2) | C(2)-Co(1)-C(4) | 94.73(6) |
| C(12)-O(3) | 1.203(2) | C(1)-Co(1)-C(4) | 118.68(6) |
| C(12)-O(4) | 1.3449(19) | C(3)-Co(1)-C(4) | 40.06(6) |
| C(13)-O(4) | 1.439(2) | C(2)-Co(1)-C(6) | 167.58(6) |
| C(14)-O(5) | 1.208(2) | C(1)-Co(1)-C(6) | 138.03(7) |
| C(14)-O(6) | 1.337(2) | C(3)-Co(1)-C(6) | 97.39(7) |
| C(15)-O(6) | 1.445(2) | C(4)-Co(1)-C(6) | 94.94(7) |
| C(16)-O(7) | 1.2094(19) | C(2)-Co(1)-C(9) | 102.40(7) |
| C(16)-O(8) | 1.3449(19) | C(1)-Co(1)-C(9) | 87.03(7) |
| C(17)-O(8) | 1.442(2) | C(3)-Co(1)-C(9) | 153.70(7) |
| C(2)-C(1)-C(10) | 122.05(14) | C(4)-Co(1)-C(9) | 153.45(7) |
| C(2)-C(1)-Co(1) | 69.86(9) | C(6)-Co(1)-C(9) | 65.87(7) |
| C(10)-C(1)-Co(1) | 115.62(11) | C(2)-Co(1)-C(5) | 133.46(7) |

| | | | |
|-------------------------|------------|------------------------|-----------|
| C(1)-C(2)-C(12) | 123.93(14) | C(1)-Co(1)-C(5) | 100.08(7) |
| C(1)-C(2)-Co(1) | 70.06(9) | C(3)-Co(1)-C(5) | 114.80(7) |
| C(12)-C(2)-Co(1) | 112.90(10) | C(4)-Co(1)-C(5) | 131.24(7) |
| C(4)-C(3)-C(14) | 121.01(15) | C(6)-Co(1)-C(5) | 38.94(7) |
| C(4)-C(3)-Co(1) | 70.46(9) | C(9)-Co(1)-C(5) | 39.65(7) |
| C(14)-C(3)-Co(1) | 115.23(11) | C(2)-Co(1)-C(7) | 132.75(7) |
| C(3)-C(4)-C(16) | 120.91(14) | C(1)-Co(1)-C(7) | 150.42(7) |
| C(3)-C(4)-Co(1) | 69.48(9) | C(3)-Co(1)-C(7) | 115.40(7) |
| C(16)-C(4)-Co(1) | 115.53(11) | C(4)-Co(1)-C(7) | 88.02(7) |
| C(6)-C(5)-C(9) | 107.62(16) | C(6)-Co(1)-C(7) | 40.02(7) |
| C(6)-C(5)-Co(1) | 70.09(10) | C(9)-Co(1)-C(7) | 65.46(7) |
| C(9)-C(5)-Co(1) | 70.04(9) | C(5)-Co(1)-C(7) | 66.03(7) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 108.08(16) | C(2)-Co(1)-C(8) | 102.48(6) |
| C(5)-C(6)-Co(1) | 70.98(10) | C(1)-Co(1)-C(8) | 112.43(7) |
| C(7)-C(6)-Co(1) | 70.68(10) | C(3)-Co(1)-C(8) | 153.20(7) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 108.23(16) | C(4)-Co(1)-C(8) | 117.34(7) |
| C(8)-C(7)-Co(1) | 71.43(9) | C(6)-Co(1)-C(8) | 66.04(7) |
| C(6)-C(7)-Co(1) | 69.31(9) | C(9)-Co(1)-C(8) | 39.25(7) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 107.53(15) | C(5)-Co(1)-C(8) | 66.16(7) |
| C(7)-C(8)-Co(1) | 69.97(9) | C(7)-Co(1)-C(8) | 38.60(7) |
| C(9)-C(8)-Co(1) | 69.26(9) | | |

Tabelle 39. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **65**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C(1) | 20(1) | 25(1) | 16(1) | 2(1) | 1(1) | -2(1) |
| C(2) | 21(1) | 21(1) | 20(1) | 4(1) | 2(1) | -4(1) |
| C(3) | 16(1) | 24(1) | 23(1) | 1(1) | 0(1) | 1(1) |
| C(4) | 20(1) | 24(1) | 18(1) | 2(1) | -2(1) | 0(1) |
| C(5) | 24(1) | 21(1) | 39(1) | -4(1) | 10(1) | -7(1) |
| C(6) | 26(1) | 26(1) | 35(1) | 11(1) | 11(1) | -1(1) |
| C(7) | 26(1) | 38(1) | 28(1) | 1(1) | 14(1) | -4(1) |
| C(8) | 19(1) | 27(1) | 40(1) | 1(1) | 12(1) | 1(1) |
| C(9) | 16(1) | 30(1) | 34(1) | 3(1) | 4(1) | -6(1) |
| C(10) | 23(1) | 33(1) | 16(1) | 2(1) | 1(1) | 0(1) |
| C(11) | 35(1) | 63(2) | 59(2) | -30(1) | 17(1) | 4(1) |
| C(12) | 27(1) | 20(1) | 23(1) | 4(1) | 3(1) | -3(1) |
| C(13) | 29(1) | 30(1) | 46(1) | 1(1) | -1(1) | 7(1) |
| C(14) | 17(1) | 27(1) | 30(1) | 0(1) | -1(1) | 2(1) |
| C(15) | 31(1) | 24(1) | 58(1) | -5(1) | 7(1) | 4(1) |
| C(16) | 17(1) | 26(1) | 19(1) | -1(1) | -3(1) | 1(1) |
| C(17) | 30(1) | 23(1) | 44(1) | -5(1) | 1(1) | 3(1) |

| | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| O(1) | 23(1) | 42(1) | 26(1) | 1(1) | 7(1) | -6(1) |
| O(2) | 24(1) | 47(1) | 42(1) | -22(1) | 7(1) | 0(1) |
| O(3) | 35(1) | 24(1) | 46(1) | -10(1) | -1(1) | 0(1) |
| O(4) | 25(1) | 24(1) | 30(1) | -1(1) | -4(1) | 5(1) |
| O(5) | 40(1) | 33(1) | 37(1) | 11(1) | 7(1) | 13(1) |
| O(6) | 28(1) | 25(1) | 37(1) | -4(1) | 5(1) | 5(1) |
| O(7) | 25(1) | 33(1) | 28(1) | -1(1) | 3(1) | -8(1) |
| O(8) | 26(1) | 22(1) | 27(1) | -3(1) | 4(1) | 1(1) |
| Co(1) | 16(1) | 18(1) | 18(1) | 0(1) | 3(1) | -1(1) |

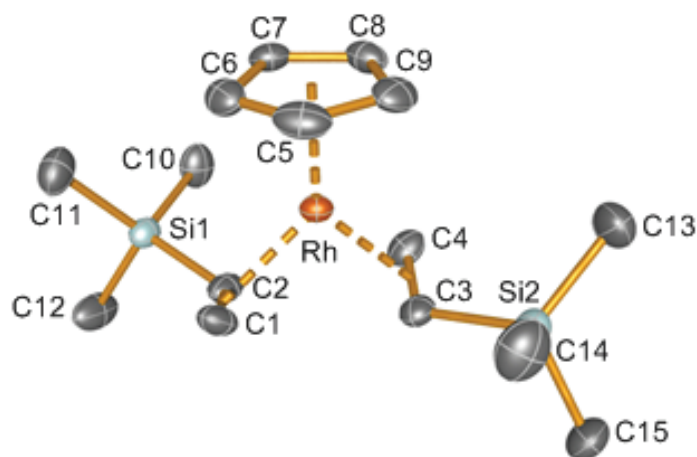
Tabelle 40. Endkoordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **65**.

| | x | y | z | U(eq) |
|---------------|----------|----------|----------|--------------|
| H(1A) | -1537 | 2320 | 6740 | 25 |
| H(2A) | 1028 | 3236 | 7896 | 25 |
| H(3A) | 2918 | 2093 | 8504 | 25 |
| H(4A) | 1511 | 2043 | 10310 | 25 |
| H(5) | -2040 | 668 | 7955 | 33 |
| H(6) | -759 | 770 | 9725 | 34 |
| H(7) | -1868 | 2028 | 10389 | 36 |
| H(8) | -3804 | 2702 | 9020 | 33 |
| H(9) | -3862 | 1878 | 7503 | 32 |
| H(11A) | 2752 | 1362 | 5491 | 77 |
| H(11B) | 1534 | 600 | 5382 | 77 |
| H(11C) | 2928 | 736 | 6351 | 77 |
| H(13A) | -4767 | 4091 | 7928 | 53 |
| H(13B) | -5835 | 3653 | 7007 | 53 |
| H(13C) | -4531 | 4360 | 6841 | 53 |
| H(15A) | 5004 | -97 | 8931 | 56 |
| H(15B) | 4062 | -304 | 7853 | 56 |
| H(15C) | 2968 | -406 | 8769 | 56 |
| H(17A) | 3013 | 4370 | 10729 | 48 |
| H(17B) | 1095 | 4489 | 11109 | 48 |
| H(17C) | 1259 | 4550 | 9966 | 48 |

7.8 Kristallstrukturdaten von 98

Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 98

| | |
|---|--------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₅ H ₂₉ RhSi |
| Rel. Molmasse [g mol ⁻¹] | 368.47 |
| Farbe | gelb |
| Kristallform | Prisma |
| Kristallgröße ^[94] | 0.31x0.27x0.22 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 7.0670(4) |
| <i>b</i> [Å] | 11.3960(6) |
| <i>c</i> [Å] | 11.7484(6) |
| α [°] | 78.266(4) |
| β [°] | 77.883(4) |
| γ [°] | 87.691(4) |
| <i>V</i> [Å ³] | 905.75 |
| <i>Z</i> | 2 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.351 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.060 |
| MoK α [Å] | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 150(2) |
| Gemessene Reflexe | 11311 |
| Unabhängige Reflexe | 3374 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 3064 |
| Θ_{max} [°] | 25.49 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0218 |
| <i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0232 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.0587 |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | 1.084 und -0.378 |
| GOF | 1.030 |
| Parameter | 193 |

Schema 98. Nummerierung der Atome von **98**.**Tabelle 41.** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **98**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------------|----------|---------|---------|-------|
| C(1) | 3700(4) | 1417(2) | 3907(2) | 33(1) |
| C(2) | 4355(4) | 2609(2) | 3542(2) | 30(1) |
| C(3) | 3235(4) | 3463(2) | 5739(2) | 32(1) |
| C(4) | 3361(4) | 2218(2) | 6186(2) | 29(1) |
| C(5) | -578(4) | 2322(2) | 3854(3) | 33(1) |
| C(6) | -644(3) | 3531(2) | 3969(2) | 29(1) |
| C(7) | -1108(4) | 3544(2) | 5181(2) | 31(1) |
| C(8) | -1411(3) | 2339(3) | 5830(3) | 36(1) |
| C(9) | -1122(4) | 1588(2) | 4998(3) | 36(1) |
| C(10) | 7035(4) | 3482(4) | 1194(3) | 54(1) |
| C(11) | 4057(5) | 5179(3) | 2183(3) | 45(1) |
| C(12) | 2831(5) | 3111(3) | 1191(3) | 45(1) |
| C(13) | 542(5) | 2514(3) | 8485(3) | 50(1) |
| C(14) | 1038(5) | 45(3) | 7776(3) | 50(1) |
| C(15) | 4255(5) | 1103(3) | 8561(3) | 46(1) |
| Rh(1) | 1697(1) | 2526(1) | 4823(1) | 20(1) |
| Si(1) | 4508(1) | 3579(1) | 2045(1) | 28(1) |
| Si(2) | 2245(1) | 1479(1) | 7732(1) | 30(1) |

Tabelle 42. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **98**.

| | | | |
|---------------------|----------|----------------------------|-----------|
| C(1)-C(2) | 1.406(4) | C(9)-C(8)-Rh(1) | 71.46(14) |
| C(1)-Rh(1) | 2.129(2) | C(7)-C(8)-Rh(1) | 71.58(14) |
| C(1)-H(1A) | 0.97(3) | C(9)-C(8)-H(8) | 126.3 |
| C(1)-H(1B) | 0.97(3) | C(7)-C(8)-H(8) | 126.3 |
| C(2)-Si(1) | 1.861(3) | Rh(1)-C(8)-H(8) | 122.4 |
| C(2)-Rh(1) | 2.138(2) | C(8)-C(9)-C(5) | 107.6(2) |
| C(2)-H(2) | 0.90(3) | C(8)-C(9)-Rh(1) | 72.30(14) |
| C(3)-C(4) | 1.416(4) | C(5)-C(9)-Rh(1) | 69.54(14) |
| C(3)-Rh(1) | 2.129(3) | C(8)-C(9)-H(9) | 126.2 |
| C(3)-H(3A) | 0.95(3) | C(5)-C(9)-H(9) | 126.2 |
| C(3)-H(3B) | 0.97(3) | Rh(1)-C(9)-H(9) | 123.6 |
| C(4)-Si(2) | 1.860(3) | Si(1)-C(10)-H(10A) | 109.5 |
| C(4)-Rh(1) | 2.144(2) | Si(1)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| C(4)-H(4) | 0.90(3) | H(10A)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| C(5)-C(6) | 1.409(4) | Si(1)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| C(5)-C(9) | 1.416(4) | H(10A)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| C(5)-Rh(1) | 2.200(2) | H(10B)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| C(5)-H(5) | 0.9500 | Si(1)-C(11)-H(11A) | 109.5 |
| C(6)-C(7) | 1.396(4) | Si(1)-C(11)-H(11B) | 109.5 |
| C(6)-Rh(1) | 2.265(2) | H(11A)-C(11)-H(11B) | 109.5 |
| C(6)-H(6) | 0.9500 | Si(1)-C(11)-H(11C) | 109.5 |
| C(7)-C(8) | 1.429(4) | H(11A)-C(11)-H(11C) | 109.5 |
| C(7)-Rh(1) | 2.261(2) | H(11B)-C(11)-H(11C) | 109.5 |
| C(7)-H(7) | 0.9500 | Si(1)-C(12)-H(12A) | 109.5 |
| C(8)-C(9) | 1.403(4) | Si(1)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| C(8)-Rh(1) | 2.261(2) | H(12A)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| C(8)-H(8) | 0.9500 | Si(1)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(9)-Rh(1) | 2.250(2) | H(12A)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(9)-H(9) | 0.9500 | H(12B)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(10)-Si(1) | 1.866(3) | Si(2)-C(13)-H(13A) | 109.5 |
| C(10)-H(10A) | 0.9800 | Si(2)-C(13)-H(13B) | 109.5 |
| C(10)-H(10B) | 0.9800 | H(13A)-C(13)-H(13B) | 109.5 |
| C(10)-H(10C) | 0.9800 | Si(2)-C(13)-H(13C) | 109.5 |
| C(11)-Si(1) | 1.872(3) | H(13A)-C(13)-H(13C) | 109.5 |
| C(11)-H(11A) | 0.9800 | H(13B)-C(13)-H(13C) | 109.5 |
| C(11)-H(11B) | 0.9800 | Si(2)-C(14)-H(14A) | 109.5 |
| C(11)-H(11C) | 0.9800 | Si(2)-C(14)-H(14B) | 109.5 |
| C(12)-Si(1) | 1.861(3) | H(14A)-C(14)-H(14B) | 109.5 |
| C(12)-H(12A) | 0.9800 | Si(2)-C(14)-H(14C) | 109.5 |
| C(12)-H(12B) | 0.9800 | H(14A)-C(14)-H(14C) | 109.5 |
| C(12)-H(12C) | 0.9800 | H(14B)-C(14)-H(14C) | 109.5 |
| C(13)-Si(2) | 1.866(3) | Si(2)-C(15)-H(15A) | 109.5 |

| | | | |
|------------------|------------|---------------------|------------|
| C(13)-H(13A) | 0.9800 | Si(2)-C(15)-H(15B) | 109.5 |
| C(13)-H(13B) | 0.9800 | H(15A)-C(15)-H(15B) | 109.5 |
| C(13)-H(13C) | 0.9800 | Si(2)-C(15)-H(15C) | 109.5 |
| C(14)-Si(2) | 1.861(3) | H(15A)-C(15)-H(15C) | 109.5 |
| C(14)-H(14A) | 0.9800 | H(15B)-C(15)-H(15C) | 109.5 |
| C(14)-H(14B) | 0.9800 | C(1)-Rh(1)-C(3) | 108.00(12) |
| C(14)-H(14C) | 0.9800 | C(1)-Rh(1)-C(2) | 38.46(10) |
| C(15)-Si(2) | 1.874(3) | C(3)-Rh(1)-C(2) | 85.18(11) |
| C(15)-H(15A) | 0.9800 | C(1)-Rh(1)-C(4) | 87.71(11) |
| C(15)-H(15B) | 0.9800 | C(3)-Rh(1)-C(4) | 38.70(10) |
| C(15)-H(15C) | 0.9800 | C(2)-Rh(1)-C(4) | 88.22(10) |
| C(2)-C(1)-Rh(1) | 71.14(15) | C(1)-Rh(1)-C(5) | 93.89(11) |
| C(2)-C(1)-H(1A) | 120.3(19) | C(3)-Rh(1)-C(5) | 154.35(11) |
| Rh(1)-C(1)-H(1A) | 112.2(18) | C(2)-Rh(1)-C(5) | 105.31(10) |
| C(2)-C(1)-H(1B) | 119.1(18) | C(4)-Rh(1)-C(5) | 160.07(10) |
| Rh(1)-C(1)-H(1B) | 108.6(17) | C(1)-Rh(1)-C(9) | 101.51(11) |
| H(1A)-C(1)-H(1B) | 115(3) | C(3)-Rh(1)-C(9) | 142.71(11) |
| C(1)-C(2)-Si(1) | 126.9(2) | C(2)-Rh(1)-C(9) | 131.66(11) |
| C(1)-C(2)-Rh(1) | 70.39(14) | C(4)-Rh(1)-C(9) | 123.20(10) |
| Si(1)-C(2)-Rh(1) | 119.16(12) | C(5)-Rh(1)-C(9) | 37.08(11) |
| C(1)-C(2)-H(2) | 114.0(18) | C(1)-Rh(1)-C(7) | 154.56(11) |
| Si(1)-C(2)-H(2) | 111.1(18) | C(3)-Rh(1)-C(7) | 96.04(11) |
| Rh(1)-C(2)-H(2) | 108.5(18) | C(2)-Rh(1)-C(7) | 140.32(10) |
| C(4)-C(3)-Rh(1) | 71.25(15) | C(4)-Rh(1)-C(7) | 116.96(10) |
| C(4)-C(3)-H(3A) | 119.6(17) | C(5)-Rh(1)-C(7) | 60.84(10) |
| Rh(1)-C(3)-H(3A) | 109.5(16) | C(9)-Rh(1)-C(7) | 60.78(10) |
| C(4)-C(3)-H(3B) | 124.3(19) | C(1)-Rh(1)-C(8) | 135.29(11) |
| Rh(1)-C(3)-H(3B) | 113.2(19) | C(3)-Rh(1)-C(8) | 107.72(11) |
| H(3A)-C(3)-H(3B) | 111(2) | C(2)-Rh(1)-C(8) | 166.51(10) |
| C(3)-C(4)-Si(2) | 123.5(2) | C(4)-Rh(1)-C(8) | 104.27(10) |
| C(3)-C(4)-Rh(1) | 70.04(14) | C(5)-Rh(1)-C(8) | 61.31(10) |
| Si(2)-C(4)-Rh(1) | 120.54(13) | C(9)-Rh(1)-C(8) | 36.24(11) |
| C(3)-C(4)-H(4) | 113.9(19) | C(7)-Rh(1)-C(8) | 36.84(10) |
| Si(2)-C(4)-H(4) | 115(2) | C(1)-Rh(1)-C(6) | 120.89(11) |
| Rh(1)-C(4)-H(4) | 105.7(19) | C(3)-Rh(1)-C(6) | 117.79(10) |
| C(6)-C(5)-C(9) | 108.8(2) | C(2)-Rh(1)-C(6) | 109.92(9) |
| C(6)-C(5)-Rh(1) | 74.13(14) | C(4)-Rh(1)-C(6) | 150.73(10) |
| C(9)-C(5)-Rh(1) | 73.38(15) | C(5)-Rh(1)-C(6) | 36.75(10) |
| C(6)-C(5)-H(5) | 125.6 | C(9)-Rh(1)-C(6) | 61.14(10) |
| C(9)-C(5)-H(5) | 125.6 | C(7)-Rh(1)-C(6) | 35.93(10) |
| Rh(1)-C(5)-H(5) | 118.7 | C(8)-Rh(1)-C(6) | 60.96(10) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 107.3(2) | C(2)-Si(1)-C(12) | 113.36(13) |
| C(7)-C(6)-Rh(1) | 71.87(14) | C(2)-Si(1)-C(10) | 107.46(13) |
| C(5)-C(6)-Rh(1) | 69.12(14) | C(12)-Si(1)-C(10) | 108.19(16) |
| C(7)-C(6)-H(6) | 126.3 | C(2)-Si(1)-C(11) | 110.05(13) |

| | | | |
|------------------------|-----------|--------------------------|------------|
| C(5)-C(6)-H(6) | 126.3 | C(12)-Si(1)-C(11) | 110.14(15) |
| Rh(1)-C(6)-H(6) | 124.3 | C(10)-Si(1)-C(11) | 107.41(16) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 108.7(2) | C(4)-Si(2)-C(14) | 111.62(14) |
| C(6)-C(7)-Rh(1) | 72.20(14) | C(4)-Si(2)-C(13) | 111.03(14) |
| C(8)-C(7)-Rh(1) | 71.58(14) | C(14)-Si(2)-C(13) | 111.45(17) |
| C(6)-C(7)-H(7) | 125.6 | C(4)-Si(2)-C(15) | 107.17(13) |
| C(8)-C(7)-H(7) | 125.6 | C(14)-Si(2)-C(15) | 107.12(16) |
| Rh(1)-C(7)-H(7) | 122.2 | C(13)-Si(2)-C(15) | 108.22(15) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 107.4(2) | | |

Tabelle 43. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **98**. Der Faktor des anisotropen Auslenkungsparameters berechnet sich nach: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C(1) | 29(1) | 33(1) | 32(1) | -3(1) | -2(1) | 12(1) |
| C(2) | 18(1) | 42(1) | 26(1) | 0(1) | -4(1) | 4(1) |
| C(3) | 33(1) | 32(1) | 34(1) | -4(1) | -15(1) | -7(1) |
| C(4) | 23(1) | 36(1) | 28(1) | -5(1) | -10(1) | 3(1) |
| C(5) | 25(1) | 40(1) | 41(2) | -19(1) | -13(1) | 1(1) |
| C(6) | 20(1) | 32(1) | 36(1) | -4(1) | -11(1) | 4(1) |
| C(7) | 21(1) | 33(1) | 43(2) | -16(1) | -7(1) | 4(1) |
| C(8) | 16(1) | 50(2) | 35(1) | 0(1) | 0(1) | -1(1) |
| C(9) | 20(1) | 27(1) | 60(2) | -6(1) | -9(1) | -4(1) |
| C(10) | 37(2) | 82(2) | 31(2) | 11(2) | 1(1) | 8(2) |
| C(11) | 61(2) | 38(2) | 31(1) | -1(1) | -6(1) | -7(1) |
| C(12) | 48(2) | 60(2) | 30(1) | -10(1) | -9(1) | -9(1) |
| C(13) | 51(2) | 59(2) | 41(2) | -20(2) | -6(1) | 15(2) |
| C(14) | 64(2) | 37(2) | 46(2) | 3(1) | -13(2) | -11(1) |
| C(15) | 50(2) | 54(2) | 34(2) | -3(1) | -18(1) | 10(1) |
| Rh(1) | 17(1) | 20(1) | 25(1) | -3(1) | -5(1) | 0(1) |
| Si(1) | 25(1) | 36(1) | 23(1) | -2(1) | -5(1) | 1(1) |
| Si(2) | 34(1) | 30(1) | 25(1) | -4(1) | -7(1) | 2(1) |

Tabelle 44. Endkoordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **98**.

| | x | y | z | U(eq) |
|---------------|----------|----------|----------|-------|
| H(5) | -226 | 2045 | 3128 | 39 |
| H(6) | -416 | 4211 | 3338 | 35 |
| H(7) | -1206 | 4239 | 5520 | 38 |
| H(8) | -1747 | 2091 | 6669 | 43 |
| H(9) | -1266 | 741 | 5171 | 43 |
| H(10A) | 7943 | 3727 | 1629 | 82 |
| H(10B) | 7180 | 4013 | 412 | 82 |
| H(10C) | 7311 | 2655 | 1094 | 82 |
| H(11A) | 2685 | 5285 | 2518 | 67 |
| H(11B) | 4407 | 5700 | 1396 | 67 |
| H(11C) | 4845 | 5389 | 2707 | 67 |
| H(12A) | 2873 | 2238 | 1272 | 68 |
| H(12B) | 3226 | 3491 | 350 | 68 |
| H(12C) | 1510 | 3358 | 1500 | 68 |
| H(13A) | 1241 | 3235 | 8496 | 75 |
| H(13B) | -5 | 2111 | 9301 | 75 |
| H(13C) | -504 | 2739 | 8052 | 75 |
| H(14A) | -44 | 208 | 7364 | 75 |
| H(14B) | 550 | -348 | 8604 | 75 |
| H(14C) | 1971 | -481 | 7383 | 75 |
| H(15A) | 5151 | 545 | 8189 | 69 |
| H(15B) | 3715 | 729 | 9388 | 69 |
| H(15C) | 4949 | 1837 | 8538 | 69 |
| H(1A) | 4320(40) | 850(30) | 4440(30) | 40(8) |
| H(1B) | 3060(40) | 1070(30) | 3390(30) | 34(8) |
| H(2) | 5320(40) | 2780(30) | 3880(30) | 29(7) |
| H(3A) | 2360(40) | 3940(20) | 6190(20) | 25(7) |
| H(3B) | 4290(50) | 3950(30) | 5220(30) | 45(9) |
| H(4) | 4470(50) | 1880(30) | 5880(30) | 36(8) |

7.9 Details zu den Quantenmechanischen Untersuchungen

Alle Geometrien wurden vollständig mit der Dichtefunktionaltheorie B3LYP in Kombination mit dem Basissatz 6-311+G(d,p) für die H-, C- und Si-Atome und der LANL2DZ-Basissatz für die Co-, Rh- sowie Ir-Atome optimiert. Die Frequenzrechnungen der optimierten Strukturen wurden auf dem gleichen Level wie die Energieminima berechnet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03 angefertigt.^[94]

Mit den berechneten Energien der optimierten Strukturen wurde sowohl die Reaktionsenthalpie als auch die Reaktionsenergie der: a) die Austauschreaktionen von Ethen, Cyclooctadien, Trichlorvinylsilan, 3-Allyloxy(prop-1-en), 1,5-Hexadien, 1,4-Pentadien, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan bzw. Fumarsäuredimethylester mit den Trimethylvinylsilanliganden aus $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$ (**47**) (Tabelle 45), b) die Stabilisierungsenergien der CpM-Fragmente (M = Co, Rh sowie Ir) durch die Koordination von Vinylsilan, c) die Stabilisierungsenergien der CpM-Fragmente (mit M = Co, Rh sowie Ir) durch die Koordination von Acetylen und d) die Austauschreaktion von Acetylen mit den Vinylsilanliganden aus $[\text{CpM}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiH}_3)_2]$ (mit M = Co, Rh und Ir) bestimmt (Tabelle 46).^[130]

Tabelle 45. Zusammenfassung der energetischen Parameter: Gesamtenthalpie (H_{tot} , Hartree) sowie die gesamte Freie-Energie (G_{tot} , Hartree) für den Austauschprozess a).

| Liganden | B3LYP |
|--|--|
| 1,5-Cyclooctadien (COD) | $H_{\text{tot}} = -311.886202$ $G_{\text{tot}} = -311.925271$ |
| Ethen | $H_{\text{tot}} = -78.552122$ $G_{\text{tot}} = -78.578288$ |
| Trimethylvinylsilan | $H_{\text{tot}} = -487.171163$ $G_{\text{tot}} = -487.216160$ |
| Trichlorvinylsilan | $H_{\text{tot}} = -1748.301332$ $G_{\text{tot}} = -1748.344285$ |
| 3-Allyloxy(prop-1-en) | $H_{\text{tot}} = -309.728060$ $G_{\text{tot}} = -309.771164$ |
| 1,5-Hexadien | $H_{\text{tot}} = -234.513489$ $G_{\text{tot}} = -234.552972$ |
| 1,4-Pentadien | $H_{\text{tot}} = -195.221305$ $G_{\text{tot}} = -195.257294$ |
| 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan | $H_{\text{tot}} = -970.895327$ $G_{\text{tot}} = -969.963961$ |
| Fumarsäuredimethylester | $H_{\text{tot}} = -534.333039$ $G_{\text{tot}} = -534.383061$ |

| Komplexe | |
|--|--|
| [CpCo(COD)] (13) | H _{tot} = -1888.171133 G _{tot} = -1888.222602 |
| [CpCo(Ethen) ₂] (14) | H _{tot} = -1733.363083 G _{tot} = -1733.410876 |
| [CpCo(H ₂ C=CHSiMe ₃) ₂] (47) | H _{tot} = -2550.589196 G _{tot} = -2550.670093 |
| [CpCo(H ₂ C=CHSiCl ₃) ₂] (60) | H _{tot} = -5072.863040 G _{tot} = -5072.939970 |
| [CpCo(3-Allyloxy(prop-1-en))] (61) | H _{tot} = -1885.984372 G _{tot} = -1886.035532 |
| [CpCo(1,5-Hexadien)] (62) | H _{tot} = -1810.770916 G _{tot} = -1810.819682 |
| [CpCo(1,4-Pentadien)] (63) | H _{tot} = -1771.475210 G _{tot} = -1771.521361 |
| [CpCo(1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan)] (64) | H _{tot} = -2546.147243 G _{tot} = -2546.219322 |
| [CpCo(Fumarsäuredimethylester) ₂] (65) | H _{tot} = -2644.928190 G _{tot} = -2645.017059 |

Tabelle 46. Zusammenfassung der energetischen Parameter: Gesamtenergie (E_{tot}, Hartree), Nullpunktsenergie (ZPE, kcal/mol), Gesamtenthalpie (H_{tot}, Hartree) sowie die gesamte Freie Energie (G_{tot}, Hartree) für die Stabilisierungs bzw. Austauschprozesse b), c) und d).

| | B3LYP ^[a] | B3LYP |
|---|---|--|
| CpCo/Singlett/C ₁ | E _{tot} = -338,5566044 ZPE = 50,68183 | H _{tot} = -338,469206 G _{tot} = -338,505389 |
| CpCo/Triplett/C _{5v} | E _{tot} = -338,6163359 ZPE = 51,43544 | H _{tot} = -338,528118 G _{tot} = -338,563092 |
| CpRh/Singlett/C _s | E _{tot} = -303,0208184 ZPE = 51,1730 | H _{tot} = -302,932925 G _{tot} = -302,969417 |
| CpRh/Triplett/C _{5v} | E _{tot} = -303,0436777 ZPE = 51,11154 | H _{tot} = -302,955692 G _{tot} = -302,992118 |
| CpIr/Singlett/C _s | E _{tot} = -298,1804622 ZPE = 51,66048 | H _{tot} = -298,092118 G _{tot} = -298,128632 |
| CpIr/Triplett/C _{5v} | E _{tot} = -298,1731111 ZPE = 50,43183 | H _{tot} = -298,087441 G _{tot} = -298,122166 |
| CpIr/Triplett/C _s | E _{tot} = -298,1806821 ZPE = 51,14106 | H _{tot} = -298,092656 G _{tot} = -298,131467 |
| H ₂ C=CHSiH ₃ | E _{tot} = -369,3372115 ZPE = 41,8488 | H _{tot} = -369,264733 G _{tot} = -369,297231 |
| HC≡CH | E _{tot} = -77,3566458 ZPE = 16,9631 | H _{tot} = -77,325873 G _{tot} = -77,348564 |
| CpCo(H ₂ C=CHSiH ₃) ₂ | E _{tot} = -1077,3470638 ZPE = 139,78031 | H _{tot} = -1077,108075 G _{tot} = -1077,166099 |
| CpRh(H ₂ C=CHSiH ₃) ₂ | E _{tot} = -1041,8115524 ZPE = 139,25820 | H _{tot} = -1041,573045 G _{tot} = -1041,632541 |

| | | |
|--|--|--|
| $\text{CpIr}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiH}_3)_2$ | $E_{\text{tot}} = -1037,0087867$ $\text{ZPE} = 139,66536$ | $H_{\text{tot}} = -1036,769935$ $G_{\text{tot}} = -1036,829402$ |
| $\text{CpCo}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2/\text{C}_s$ | $E_{\text{tot}} = -493,3861504$ $\text{ZPE} = 88,57777$ | $H_{\text{tot}} = -493,233132$ $G_{\text{tot}} = -493,28172$ |
| $\text{CpRh}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2/\text{C}_s$ | $E_{\text{tot}} = -457,8417319$ $\text{ZPE} = 88,23139$ | $H_{\text{tot}} = -457,688946$ $G_{\text{tot}} = -457,739094$ |
| $\text{CpIr}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2/\text{C}_s$ | $E_{\text{tot}} = -453,0368022$ $\text{ZPE} = 88,87858$ | $H_{\text{tot}} = -452,883432$ $G_{\text{tot}} = -452,932346$ |

8. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.iea.org>.
- [2] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage (Ed.: E. Riedel), Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, S. 522.
- [3] S. Kotha, E. Brahmachary, K. Lahiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4741.
- [4] A. Henninger, Über W. Ramsays Entdeckung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 736.
- [5] a) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1; b) W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 104.
- [6] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 3383.
- [7] H. Bönnemann, R. Brinkmann, H. Schenkluhn, *Synthesis* **1974**, 575.
- [8] a) A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 708; b) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539; c) D. J. Brien, A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 133.
- [9] R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5253.
- [10] a) G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384; b) K. Tanaka, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 508; c) T. Shibata, K. Tsuchikama, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1317.
- [11] C. Yuan, C. T. Chang, A. Axelrod, D. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5924.
- [12] N. Weding, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4525.
- [13] a) Y. Yamamoto, K. Kinpara, T. Saigoku, H. Nishiyama, K. Itoh, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1287; b) Y. Yamamoto, R. Ogawa, K. Itoh, *Chem. Commun.* **2000**, 549.
- [14] a) J. A. Varela, S. G. Rubín, C. González-Rodríguez, L. Castedo, C. Saá, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9262; b) J. A. Varela, S. G. Rubín, L. Castedo, C. Saá, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1320; c) S. G. Rubín, J. A. Varela, L. Castedo, C. Saá, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9772.
- [15] Y. Yamamoto, K. Hattori, H. Nishiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8336.
- [16] a) S. Levin, R. R. Nani, S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 774; b) K. C. Nicolaou, Y. Tang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3449.
- [17] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 716.
- [18] L. Yong, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **2002**, 2852.
- [19] A. Geny, N. Agenet, L. Iannazzo, M. Malacria, C. Aubert, V. Gandon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1810.

- [20] a) A. Geny, D. Leboeuf, G. Rouquié, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, V. Gandon, C. Aubert, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5408; b) V. Gandon, D. Leboeuf, S. Amslinger, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7114.
- [21] B. E. Maryanoff, H. C. Zhang, *ARKIVOC* **2007**, *12*, 7.
- [22] a) A. Goswami, K. Ohtaki, K. Kase, T. Ito, S. Okamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *250*, 143; b) R. Hrdina, A. Kadlčíková, I. Valterová, J. Hodačová, M. Kotora, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3185; c) A. Kadlčíková, R. Hrdina, I. Valterová, M. Kotora, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1279; d) A. Kadlčíková, M. Kotora, *Molecules* **2009**, *14*, 2918.
- [23] a) B. Heller, D. Redkin, A. Gutnov, C. Fischer, W. Bonrath, R. Karge, M. Hapke, *Synthesis* **2008**, 69; b) B. Heller, B. Sundermann, H. Buschmann, H.-J. Drexler, J. You, U. Holzgrabe, E. Heller, G. Oehme, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4414.
- [24] M. Hapke, K. Kral, C. Fischer, A. Spannenberg, A. Gutnov, D. Redkin, B. Heller, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3993.
- [25] a) A. Gutnov, B. Heller, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, C. Sundermann, B. Sundermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3795; b) R. Hrdina, I. G. Stará, L. Dufková, S. Mitchel, I. Císařová, M. Kotora, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 968.
- [26] B. Heller, A. Gutnov, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, D. Redkin, C. Sundermann, B. Sundermann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1117.
- [27] M. Fujiwara, I. Ojima, *Rhodium(I)-catalyzed cycloisomerization and cyclotrimerization reactions in Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Ed.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 129.
- [28] a) R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1988**, *1*, 1357; b) R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1988**, *1*, 1365.
- [29] K. Tanaka, G. Nishida, A. Wada, K. Noguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6510.
- [30] A. Wada, K. Noguchi, M. Hirano, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1295.
- [31] G. Nishida, K. Noguchi, M. Hirano, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3410.
- [32] N. Fukawa, T. Osaka, N. Noguchi, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1324.
- [33] a) T. Shibata, *Iridium Complexes in Organic Synthesis* (Eds.: L. A. Oro, C. Claver), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 277; b) R. Takeuchi, *Synlett* **2002**, 1954; c) R. Takeuchi, S. Kezuka, *Synthesis* **2006**, 3349.
- [34] J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1298.
- [35] T. Shibata, S. Yoshida, Y. Arai, M. Otsuka, K. Endo, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 821.

- [36] S. Saito, *Modern Organonickel Chemistry* (Ed.: Y. Tamaru), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 171.
- [37] J. Louie, J. E. Gibby, M. V. Farnworth, T. N. Tekavec, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15188.
- [38] a) H. A. Duong, M. J. Cross, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11438; b) H. A. Duong, J. Louie, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5098; c) H. A. Duong, J. Louie, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7552.
- [39] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage* (Ed.: N. Wiberg), Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, S. 1548.
- [40] O. V. Ozerov, B. O. Patrick, F. T. Ladipo, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6423.
- [41] a) T. Takahashi, F. Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kitora, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11093; b) T. Takahashi, Z. Xi, A. Yamazaki, Y. Liu, K. Nakajima, M. Kitora, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1672.
- [42] M. Kakeya, T. Fujihara, T. Kasaya, A. Nagasawa, *Organometallics* **2006**, *25*, 4131.
- [43] a) F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 2713; b) C. Breschi, L. Piparo, P. Pertici, A. M. Caporusso, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 57; c) A. Fürstner, K. Majima, R. Martín, H. Krause, E. Kattnig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992.
- [44] a) N. Saino, D. Kogure, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3065; b) N. Saino, D. Kogure, K. Kase, S. Okamoto, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3129.
- [45] C. Wang, X. Li, F. Wu, B. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7162.
- [46] D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 326.
- [47] a) C. Romero, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996; b) Y. L. Liu, Y. Liang, S. F. Pi, X. C. Huang, J. H. Li, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3199; c) P. T. Lynett, K. E. Maly, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3726; d) D. Rodríguez-Lojo, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3386.
- [48] J. Caeiro, D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2466.
- [49] P. Sehnal, I. G. Stará, D. Šaman, M. Tichý, J. Míšek, J. Cvačka, L. Rulíšek, J. Chocholoušová, J. Vacek, G. Goryl, M. Szymonski, I. Císařová, I. Starý, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 13169.
- [50] F. Hoffmann, J. Wagler, G. Roewer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1133.
- [51] D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1666.

- [52] a) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2939; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456; c) M. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79.
- [53] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717.
- [54] J. B. Johnson, T. Rovis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 840.
- [55] R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Ruffńska, *Organometallics* **1985**, 4, 2214.
- [56] a) S. Trofimenko, J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1091; b) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 588.
- [57] R. Alsfasser, A. K. Powell, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 685.
- [58] a) W. S. J. Egan, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2445; b) J. L. Detrich, R. Konecny, W. M. Vetter, D. Doren, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1703.
- [59] M. Hapke, N. Weding, A. Spannenberg, *Acta Crystallogr.* **2010**, E66(8), m1031.
- [60] D. D. Titus, A. A. Orio, R. E. Marsh, H. B. Gray, *Chem. Commun.* **1971**, 322.
- [61] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [62] P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1977**, 295, 2.
- [63] G. Hilt, C. Hengst, W. Hess, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2293.
- [64] W. Meurers, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, **1985**.
- [65] H. Bönemann, W. Brijoux, *Aspects of Homogeneous Catalysis* (Ed.: R. Ugo), **1984**, S. 75.
- [66] H. Bönemann, B. Bogdanovic, R. Brinkmann, D. W. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 728.
- [67] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 520.
- [68] K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 63.
- [69] K. Jonas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 295.
- [70] U. Koelle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 131.
- [71] L. Yong, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **2002**, 2852.
- [72] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, 34, 452.
- [73] a) R. Markby, H. W. Sternberg, I. Wender, *Chem. Ind.* **1959**, 1381; b) M. D. Rausch, R. A. Ganetti, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3888.
- [74] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 287.
- [75] J. A. King Jr., K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, 91.
-

- [76] J. A. King Jr., K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 207.
- [77] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2715.
- [78] A. Gutnov, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, G. Oehme, B. Heller, *Organometallics* **2004**, 23, 1002.
- [79] M. Hapke, A. Spannenberg, *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, m93.
- [80] C. P. Lenges, M. Brookhart, B. E. Grant, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 199.
- [81] C. P. Lenges, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6965.
- [82] R. Pattacini, S. Jie, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2009**, 890.
- [83] J. R. Günter, G. Mattmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 475.
- [84] H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer, T. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 461.
- [85] D. M. Roe, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3173.
- [86] a) K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792; b) D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, 99, 236.
- [87] H. Wadepohl, T. Borchert, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **1995**, 1447.
- [88] C. E. Barnes, W. D. King, J. A. Orvis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1855.
- [89] F. Jiang, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1860.
- [90] H. Wadepohl, T. Borchert, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 593.
- [91] M. Brookhart, D. M. Lincoln, M. A. Bennett, S. Pelling, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2691.
- [92] H. Bönemann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 264.
- [93] L. Versluis, T. Ziegler, I. Fan, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4530.
- [94] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. J. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, revision C02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

- [95] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 431.
- [96] R. Diercks, B. E. Eaton, S. Gürtzgen, S. Jalisatgi, A. J. Matzger, R. H. Radde, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8247.
- [97] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage (Ed.: E. Riedel), Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, S. 695.
- [98] K. Cibura, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1985**.
- [99] a) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2768; b) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 559.
- [100] A. J. Hubert, J. Dale, *J. Chem. Soc. C* **1965**, 3160.
- [101] M. Hapke, F. Fischer, N. Weding, H. Ott, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, eingereicht.
- [102] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397.
- [103] M. Green, T. A. Kuc, S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1970**, 1553.
- [104] A. Preetz, H.-J. Drexler, S. Schulz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1126.
- [105] T. W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCamley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9212.
- [106] S. M. Nelson, M. Sloan, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2195.
- [107] K. Abdulla, B. L. Booth, C. Stacey, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 103.
- [108] a) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 962; b) A. Borrini, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, G. Serra, *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 181; c) C. N. Garon, D. I. McIsaac, C. M. Vogels, A. Decken, I. D. Williams, C. Kleeberg, T. B. Marder, S. A. Westcott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 1624.
- [109] P. Diversi, L. Ermini, G. Ingrosso, A. Lucherini, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 291.
- [110] S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748.
- [111] a) R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 86; b) A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 90.
- [112] a) P. Błażejewska-Chadyniak, M. Kubicki, H. Maciejewski, B. Marciniak, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 603; b) J. W. Fitch, E. B. Ripplinger, B. A. Shoulders, S. D. Sorey, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, C25.
- [113] H. Werner, U. Brekau, M. Dziallas, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 237.
- [114] G. Dazinger, M. Torres-Rodrigues, K. Kirchner, M. J. Calhorda, P. J. Costa, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4434.

- [115] Y. Yamamoto, K. Kinpara, R. Ogawa, H. Nishiyama, K. Itoh, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5618.
- [116] K. Kral, M. Hapke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2434.
- [117] a) B. Breit, W. Seiche, *Synthesis* **2001**, *1*; b) P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, *Catalysis by Metal Complexes, Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, New York, **2002**; c) L. Damoense, M. Datt, M. Green, C. Steenkamp, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2393; d) F. Hebrard, P. Kalck, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272.
- [118] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Sausalito, **2010**, Kapitel 5.
- [119] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, A. Spannenberg, R. Franke, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 280.
- [120] D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1734.
- [121] a) I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Franke, K. D. Wiese, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 479; b) R. Jennerjahn, I. Piras, R. Jackstell, R. Franke, K. D. Wiese, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6383.
- [122] R. Jackstell, M. Beller, *unpublizierte Arbeiten*.
- [123] B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, John Wiley & Sons, New York, **1973**.
- [124] A. Togni, *Catalytic Heterofunctionalization* (Eds.: A. Togni, H. Grützmaier), WILEY-VCH, Weinheim, **2001**.
- [125] H. Doucet, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2013.
- [126] M. Zaidlewicz, J. Melier, *Main Group Met. Chem.* **2000**, *23*, 765.
- [127] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878; b) D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6679; c) D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6671.
- [128] SHELXL-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [129] N. Weding, M. Hapke, A. Spannenberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 4298.
- [130] N. Weding, R. Jackstell, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, angenommen.
- [131] J. J. Kaloko, Y. H. G. Teng, I. Ojima, *Chem. Commun.* **2009**, 4569.

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Quellen sowie Hilfsmitteln dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Rostock den 02. November 2011
